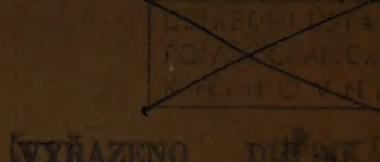
Tome 50 — N° 1 — Janvier 1953

Revue mensuelle



JOURNAL DE CHIMIE PHYSIQUE ET DE PHYSICO-CHIMIE BIOLOGIQUE

FONDÉ PAR **Philippe A. GUYE**

Directeur : René AUDUBERT

Rédacteur en chef : Georges KERSAINT

Secrétaire pour la Belgique :
J. TIMMERMANS
35, avenue Émile Van Becelaere
BOISTFORT-LES-BRUXELLES

Secrétaire pour la France :
G. EMSCHWILLER
10, rue Vauquelin
PARIS (Ve)

Secrétaire pour la Suisse :
E. BRINER
École de Chimie
GENÈVE

SOMMAIRE

PUBLICATION DE LA SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

Direction, Administration

École nationale supérieure de Chimie, 11, rue Pierre-Curie, Paris

Revue publiée avec le concours du Centre National de la Recherche Scientifique

JOURNAL DE CHIMIE PHYSIQUE

Publication mensuelle à partir de Janvier 1952 (10 livraisons par an).

PRIX DE L'ABONNEMENT 1952

(Frais d'envoi compris)

France .... 4.000 francs
Étranger .... 5.000 francs

Pour les membres de la Société de Chimie Physique :

(Cotisation et frais d'envoi compris)

France .... 3.000 francs
Étranger .... 4.000 francs

Librairies :

Les abonnements pris par les librairies ne sont acceptés qu'aux prix de Frs : 4.000 pour la France et Frs : 5.000 pour l'Étranger.

Rédaction :

M. G. KERSAINT, École Normale Supérieure, 45, rue d'Ulm, Paris, 5e. Tél. : ODÉ. 81-95.

Règlements :

A l'ordre du Trésorier de la Société de Chimie Physique, École nationale supérieure de Chimie, 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e. Compte chèques postaux, Paris, N° 61-31.

SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

(Fondée en 1908)

Admission. — Pour être membre de la Société, il suffit d'être présenté par deux membres. L'élection a lieu dans la séance qui suit celle de la présentation.

Cotisation. — La cotisation annuelle est fixée à 1.000 francs. Elle donne droit à la réception des procès-verbaux des séances.

Les cotisations doivent être adressées au Trésorier de la Société de Chimie physique.

École nationale supérieure de Chimie, 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e

Compte chèques postaux 61-31.

Agent exclusif pour les U. S. A. et le Canada :

STECHERT-HAFNER Inc., 31 East 10th Street, NEW-YORK 3, N. Y.

ÉDITIONS
de la
SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

Comptes Rendus de la deuxième Réunion annuelle
tenue en commun avec la Commission de Thermodynamique
de l'Union Internationale de Physique

CHANGEMENTS DE PHASES

500 pages — Format 21 × 27

Du 2 au 7 juin 1952 s'est tenu à Paris un colloque sur « Les changements de phases », c'est-à-dire sur les changements d'état de la matière. A cette réunion, organisée par la Société de Chimie Physique, avec l'aide de l'Union Internationale de Physique, du Centre National de la Recherche Scientifique, etc..., participèrent la plupart des spécialistes les plus qualifiés du monde entier. On trouvera dans ce volume les rapports qu'ils ont rédigés sur l'ensemble très vaste et très vivant de questions importantes et difficiles que comportait le thème du colloque :

Théorie thermodynamique et statistique des changements de phases ; condensation ; phénomènes critiques ; changements de phases dans les solutions ; solutions de polymères et colloïdes ; phénomènes coopératifs dans les solides ; polymorphisme et transitions de rotation, ferromagnétisme et points de Curie ; fusion ; transitions dans les corps amorphes et dans les phases superficielles.

Les discussions vives et serrées que suscitèrent ces rapports sont groupées à la fin de chacun des chapitres de ce volume qui, nous l'espérons, pourra rendre des services aux chercheurs et aux professeurs.

SOMMAIRE

V. - THÉORIE DES PHÉNOMÈNES COOPÉRATIFS DANS LES SOLIDES.

G. S. Rushbrooke (Newcastle) .... Statistique des cristaux.

C. Domb (Oxford) .... L'influence de la structure du réseau sur l'anomalie de la chaleur spécifique du modèle d'Ising.

Mme Mathot-Sarolea (Bruxelles) .... Sur l'évaluation du facteur combinatoire dans les systèmes réguliers.

G. Fournet (O.N.E.R.A. Paris) .... Etude des modifications ordre-désordre dans les alliages binaires. 2) Application aux alliages $Au\text{-}Cu_3$.

E. W. Montroll (University of Maryland), T. H. Berlin et T. W. Hart (John Hopkins University) .... Fonctions Delta et intégrales gaussiennes en mécanique statistique.

H. C. Longuet-Higgins (Manchester) .... Contribution à la théorie de l'état liquide.

DISCUSSION GÉNÉRALE.

VI. - POLYMORPHISME ET TRANSITIONS DE ROTATION.

H. Fröhlich (Liverpool) .... Transitions de rotation dans les solides.

J. Timmermans (Bruxelles) .... Le polymorphisme comme phénomène d'isomérie dynamique.

N. Trappeniers (Bruxelles) .... L'application du principe des états correspondants au problème du polymorphisme.

W. F. K. Wynne-Jones et A. R. Anderson (Newcastle) .... Les conditions thermodynamiques de la formation et de l'existence des composés clathrates.

DISCUSSION GÉNÉRALE.

T. Nagamiya (Osaka) .... Théorie des changements de phases dans les halogénures d'ammonium et les cyanures alcalins.

A. Paris et B. Cochet-Muchy (Lyon) .... Sur les transformations du second ordre des sels d'ammonium dans les solutions solides et les sels doubles.

J. Jaffray (Clermont-Ferrand) .... Les points de transition des cristaux d'oxyacétate de béryllium.

E. Bauer (Paris) .... Effets de relaxation diélectrique lors des changements de phases dans les corps polaires.

R. Freymann (Rennes) .... Etude des changements de phases par l'examen des propriétés diélectriques.

DISCUSSION GÉNÉRALE.

VII. - CINÉTIQUE ET CHANGEMENTS DE PHASES DANS LES SOLIDES.

N. V. Agueev (Moscou) .... La loi périodique de Mendéléev et la nature des phases métalliques.

I. I. Kornilov (Moscou) .... La vitesse des changements de phases des systèmes en état de non-équilibres en fonction de leur composition.

DISCUSSION GÉNÉRALE.

VIII. - FERROMAGNÉTISME ET POINTS PHÉNOMÈNES ÉLECTRONIQUES.

L. Neel (Grenoble) .... Les points de transition magnétique.

A. Michel (Lille) .... Passage à l'état paramagnétique des ferromagnétiques microcristallins.

F. Trombe et M. Foex (C.N.R.S.) .... Les transformations du cérium métallique.

I. Estermann et S. A. Friedberg (Pittsburgh). Contributions électroniques à la chaleur spécifique du semi-conducteur germanium.

A. Michels et P. Van Meurs (Amsterdam) .. Influence de la pression sur les phénomènes ferroélectriques dans les céramiques au barium-titanate de strontium.

R. Forrer (Strasbourg) .... Interactions électroniques et stabilité thermique de la phase cristalline.

DISCUSSION GÉNÉRALE.

IX. - FUSION.

F. E. Simon (Oxford) .... Quelques remarques sur la fusion.

M. Born (Edimbourg) .... Un nouveau point de vue sur la matière condensée.

C. Domb (Oxford) .... Quelques propriétés de la courbe de fusion.

G. Borelius (Stockholm) .... Sur la continuité de la transformation solide-liquide des métaux.

G. Bonfiglioli, A. Ferro, G. Montalenti (Turin) .... Sur la théorie de la fusion des métaux.

G. Sutra (Paris) .... Théorie des trous dans les liquides. Calcul de la chaleur de fusion et de la variation de volume lors de la fusion.

DISCUSSION GÉNÉRALE.

A. A. K. Al Mahdi et A. R. Ubbelohde (Belfast) .... Le mécanisme de fusion du phénanthrène.

L. A. K. Staveley et D. N. Parham (Oxford). La compressibilité de la glace, du benzène solide et du cyclohexane solide à leur point de fusion.

M. Bruma, Mme R. Dalbert, M. Magat et Mme Reinisch (Paris) .... Variation des propriétés diélectriques à la fusion.

DISCUSSION GÉNÉRALE.

X. - TRANSITIONS DANS LES CORPS AMORPHES.

R. Boyer (Midland, Michigan) .... Transitions du second ordre dans les hauts polymères.

Mme Winter (Paris) .... Formation et nature de l'état vitreux.

F. Horst-Muller (Marburg) .... L'étirage à froid considéré comme un équilibre de deux « phases ».

N. N. Greenwood (Harwell) et R. L. Martin (Cambridge) .... Discontinuité dans les propriétés physiques des liquides surfondus.

R. O. Davies (London) .... Sur les soi-disant transitions du second ordre dans les milieux à relaxation.

DISCUSSION GÉNÉRALE.

XI. - TRANSITIONS DANS LES PHASES SUPERFICIELLES.

M. M. Doubinine (Moscou) .... De la structure poreuse des adsorbants.

DISCUSSION GÉNÉRALE.

D. G. Dervichian (Paris) .... Les phases superficielles et leurs transitions.

L. Saraga et I. Prigogine (Paris) .... Stabilité et démixtion des solutions superficielles.

J. Guastalla (Paris) .... Changements de phases dans les couches adsorbées aux surfaces libres liquides et aux interfaces solide-solution.

J. Glazer (Cambridge) .... Une nouvelle façon de traiter quelques transformations de phases dans les couches monomoléculaires insolubles à l'interface eau-air.

M. Joly (Paris) .... Transformations de différents ordres provoquées par l'écoulement dans les couches monomoléculaires.

DISCUSSION GÉNÉRALE.

BULLETIN DE SOUSCRIPTION

(à adresser directement au Trésorier de la Société de Chimie Physique)
Ecole Nationale Supérieure de Chimie, 11, rue Pierre-Curie, PARIS (Ve)

NOM ....

Qualité ....

Adresse ....

passe commande de .... exemplaires du volume « CHANGEMENTS DE PHASES » au prix de .... l'un (1) et verse la somme de .... (2) francs.

(1) 3.500 fr. pour la France et l'Union française.
3.750 francs pour l'Etranger.
1.500 fr. pour les abonnés au Journal de Chimie Physique (par abonnement).

(2) en un chèque bancaire,
en un mandat postal,
au C. C. P. Paris 61-31.

Les commandes de l'Etranger peuvent être réglées en dollars par bons Unesco.

COMPOSITION DU BUREAU ET DU CONSEIL

DE LA

SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

POUR L'ANNÉE 1952-1953

Président	M. A. DOGNON
Vice-Président	M. P. LAFFITTE
Secrétaire Général	M. G. EMSCHWILLER
Secrétaire Adjoint	M. A. SAINT MAXEN
Trésorier	M. M. CHATELET

MEMBRES DU CONSEIL

MM. G. ALLARD	MM. M. BONNEMAY	Mme A. DOBRY-DUCLAUX
J. CHEDIN	G. CHAMPETIER	MM. R. ARDITTI
P. GIRARD	J. FREJACQUES	D. DERVICHIAN
M. MAGAT	M. LETORT	A. LANDUCCI
C. SADRON	B. PULLMAN	M. PRETTRE

ANCIENS PRÉSIDENTS

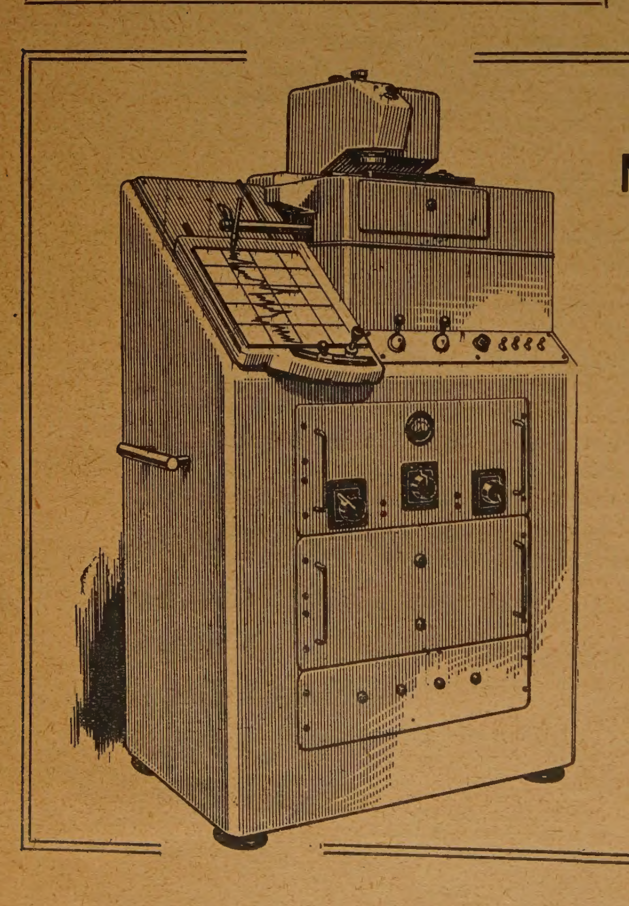
MM. G. DARZENS, L. LAPICQUE, M. DE BROGLIE, A. MAYER, C. MAUGUIN, J. DUCLAUX, E. DARMOIS, R. DUBRISAY, R. WURMSER, E. BAUER, M. DELÉPINE, F. JOLIOT, E. FAURÉ-FREMIET, P. JOLIBOIS, J. TRÉFOUEL, P. JOB, R. AUDUBERT, M. ABRIBAT.

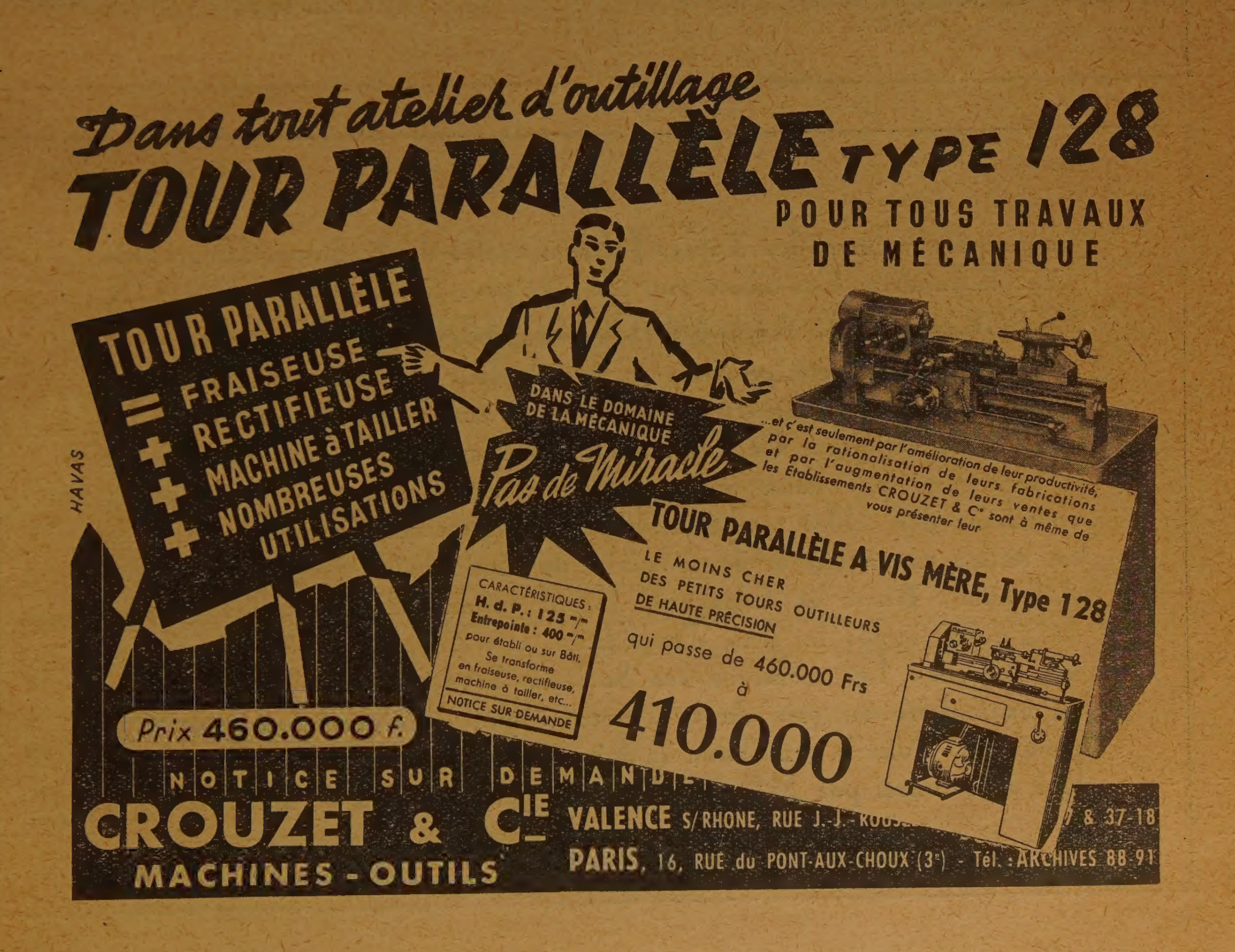
ANCIENS PRÉSIDENTS DÉCÉDÉS

MM. J. PERRIN, G. URBAIN, P. LANGEVIN, A. HALLER, A. COTTON, V. HENRI, H. MOUTON, C. MOUREU, A. JOB, H. COPAUX.

Les réunions de la Société de Chimie Physique ont lieu les 2e et 4e mercredis de chaque mois, pendant la durée de l'année universitaire, à 17 heures, dans l'Amphithéâtre du Laboratoire de Chimie Physique de la Faculté des Sciences, 11, rue Pierre-Curie, Paris (Ve). Les communications y sont toujours suivies de discussions. Il est fait appel pour des conférences à des Savants et Professeurs de province et de l'étranger.

La correspondance intéressant la Société doit être adressée au Secrétaire Général, G. EMSCHWILLER, École de Physique et de Chimie, 10, rue Vauquelin, Paris (Ve).




Dans tout atelier d'outillage
TOUR PARALLÈLE TYPE 128
POUR TOUS TRAVAUX DE MÉCANIQUE
TOUR PARALLÈLE
= FRAISEUSE
+ RECTIFIEUSE
+ MACHINE à TAILLER
+ NOMBREUSES UTILISATIONS
DANS LE DOMAINE DE LA MÉCANIQUE
Pas de Miracle
...et c'est seulement par l'amélioration de leur productivité, par la rationalisation de leurs fabrications et par l'augmentation de leurs ventes que les Établissements CROUZET & Cie sont à même de vous présenter leur
TOUR PARALLÈLE A VIS MÈRE, Type 128
LE MOINS CHER DES PETITS TOURS OUTILLEURS DE HAUTE PRÉCISION
qui passe de 460.000 Frs à
410.000
CARACTÉRISTIQUES : H. d. P. : 125 m/m Entrepointe : 400 m/m pour établi ou sur Bâti. Se transforme en fraiseuse, rectifieuse, machine à tailler, etc...
NOTICE SUR DEMANDE
HAVAS
Prix 460.000 f.
NOTICE SUR DEMANDE
CROUZET & Cie
MACHINES - OUTILS
VALENCE S/RHONE
PARIS, 16, RUE du PONT-AUX-CHOUX (3e) - Tél. : ARCHIVES 88-91

ÉTUDES THÉORIQUE ET EXPÉRIMENTALE DE PLUSIEURS RÉGIMES PERMANENTS DE DIFFUSION DÉTERMINÉS PAR LA PRÉCIPITATION MUTUELLE DE DEUX RÉACTIFS

par J. SALVINIEN, J. J. MOREAU et R. GAUFRÈS

Manuscrit reçu le 1-10-52

SOMMAIRE

Nous plaçant dans des conditions idéales simples, nous donnons la théorie mathématique de plusieurs régimes permanents de diffusion déterminés par la précipitation mutuelle de deux réactifs. A condition de choisir des systèmes dépourvus de complications, on obtient une bonne vérification expérimentale des résultats obtenus. Ces derniers peuvent servir de base à des mesures relatives de coefficients de diffusion ou à l'étude de phénomènes plus compliqués.

Introduction.

L'histoire expérimentale de la diffusion peut se diviser en deux périodes.

Dans une première période, on a supposé que le coefficient de diffusion, défini par la relation :

$$dQ = -DS\frac{\partial C}{\partial x}dt \qquad (1)$$

est indépendant de la concentration C et du gradient de concentration $\frac{\partial C}{\partial x}$. On a ainsi créé un domaine idéal, assez proche du domaine réel, et facilement accessible aux mathématiciens. De la sorte, il a été possible de poser et de résoudre un certain nombre de problèmes classiques par application de la loi de Fick :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2}\right) \qquad (2)$$

qui se démontre aisément à partir de la relation (1). Les solutions les plus commodes de ces problèmes ont permis la mesure d'un grand nombre de coefficients de diffusion.

Dans la période actuelle, les mesures sont devenues beaucoup plus précises. On s'est aperçu que les coefficients de diffusion varient légèrement avec la concentration et peut-être avec son gradient. L'étude de ces variations est en plein essor à l'heure actuelle. Quand la diffusion s'effectue dans un gel, les phénomènes se compliquent car il peut y avoir adsorption préférentielle d'une molécule ou d'un ion, désolvatation partielle des ions en présence du colloïde hydrophile, protection du corps insoluble formé par double décomposition, etc... Bref, comme il arrive obligatoirement dans les sciences physiques, le domaine réel est beaucoup plus vaste et plus compliqué que le domaine idéal primitivement créé.

Cependant, ce domaine idéal mérite encore d'être exploré, ne serait-ce que pour permettre la mise en évidence de nouveaux écarts entre l'expérience et une théorie un peu trop rudimentaire.

Nous indiquons, dans cet article, la solution d'un groupe de problèmes relatifs à des diffusions dont le *régime permanent* est déterminé par la précipitation mutuelle de deux réactifs. A condition de faire un choix judicieux du gel et des corps diffusants, les résultats donnés par la vieille théorie classique sont convenablement vérifiés par l'expérience.

Problème général en régime permanent.

Deux corps purs R_1 et R_2, réagissant l'un sur l'autre pour former un précipité quasi insoluble et non protégé, sont mis à diffuser dans un massif de gel homogène. Ils partent respectivement de deux portions S_1 et S_2 de la frontière du massif. Sur S_1 et S_2, les concentrations C_1 et C_2 en réactifs R_1 et R_2 sont maintenues constantes. Eventuellement, le reste S_3 de la frontière est isolé. Au bout d'un certain temps, la diffusion est assez avancée pour qu'en différents points du gel, le produit de solubilité soit atteint. Le précipité apparaît sous forme d'un front F (fig. 1). Par suite de la dissymétrie des apports en R_1 et R_2, F se déplace en général. Mais si les concentrations C_1 et C_2 ne sont pas trop différentes l'une de l'autre, on constate que F finit par se stabiliser entre S_1 et S_2. Un régime permanent s'établit.

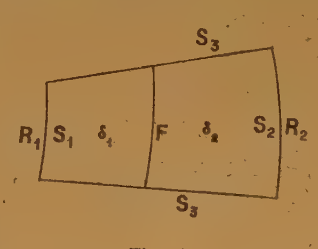


Fig. 1.

Le front F partage le massif en deux domaines δ_1 et δ_2. Le domaine δ_1, contigu à S_1, contient uniquement du réactif R_1 dont la concentration γ_1 varie d'un point à l'autre. De même, le domaine δ_2, contigu à S_2, renferme le seul réactif R_2 avec la concentration variable γ_2.

Dans ces domaines respectifs, γ_1 et γ_2 vérifient l'équation de Fick :

$$\frac{\partial \gamma_1}{\partial t} = D_1 \Delta \gamma_1 \qquad (3)$$

$$\frac{\partial \gamma_2}{\partial t} = D_2 \Delta \gamma_2 \qquad (4)$$

D_1 et D_2 désignent les coefficients de diffusion de R_1 et de R_2.

Quand le *régime permanent* s'est établi, les dérivées de γ_1 et γ_2 par rapport au temps sont nulles. Les équations (3) et (4) se réduisent à des équations de Laplace :

$$\Delta \gamma_1 = 0 \text{ dans } \delta_1 \qquad (5)$$

et :

$$\Delta \gamma_2 = 0 \text{ dans } \delta_2 \qquad (6)$$

A ces conditions indéfinies vérifiées dans la masse, nous devons ajouter les conditions aux limites suivantes :

$$\gamma_1 = C_1 \text{ sur } S_1 \qquad (7)$$

$$\gamma_2 = C_2 \text{ sur } S_2 \qquad (8)$$

Sur la surface isolée S_3, éventuellement, nous devons exprimer la nullité des flux, ce qui revient, d'après la relation (1), à écrire que les dérivées normales des concentrations sont nulles :

$$\frac{d\gamma_1}{dn} = 0 \text{ sur } S_3 \qquad (9)$$

$$\frac{d\gamma_2}{dn} = 0 \text{ sur } S_3 \qquad (10)$$

Enfin, sur le front F, dont la position est inconnue *a priori*, nous écrivons :

1°) que les concentrations des réactifs sont nulles :

$$\gamma_1 = 0 \text{ sur F} \qquad (11)$$

$$\gamma_2 = 0 \text{ sur F} \qquad (12)$$

2°) que les flux des réactifs sont égaux et opposés puisque le front est immobile. Naturellement, comme ces flux se neutralisent par réaction chimique, il est nécessaire d'exprimer les concentrations en *valences-gramme par unité de volume*. La relation (1) donne alors :

$$D_1 \frac{d\gamma_1}{dn} = - D_2 \frac{d\gamma_2}{dn} \text{ sur F} \qquad (13)$$

La détermination des fonctions γ_1 et γ_2 et du front permanent de précipitation F peut être rattachée à un problème préliminaire plus simple que voici :

Déterminer une fonction U par les conditions suivantes :

$$\Delta U = 0 \qquad (14)$$

dans tout le domaine.

$$U = U_1 \text{ sur } S_1 \qquad (15)$$

$$U = U_2 \text{ sur } S_2 \qquad (16)$$

$$\frac{dU}{dn} = 0 \text{ sur } S_3 \qquad (17)$$

U_1 et U_2 étant des constantes choisies, suivant les cas, pour la commodité du calcul.

Ce *problème mixte harmonique* peut être résolu mathématiquement dans de nombreux cas simples. En toute généralité, on pourrait également évaluer la fonction U par *analogie rhéoélectrique*, puisque U n'est autre que le potentiel électrique aux divers points d'un conducteur géométriquement semblable au massif étudié, maintenu à des potentiels constants par S_1 et S_2 et isolé par S_3.

U étant supposée connue, cherchons à satisfaire les conditions (5) à (12) en prenant :

$$\gamma_1 = A_1 U + B_1 \qquad (18)$$

$$\gamma_2 = A_2 U + B_2 \qquad (19)$$

A_1, B_1, A_2, B_2 étant des constantes à déterminer. Nous essayons alors de voir si F ne coïncide pas avec l'une des surfaces équipotentielles :

$$U = U_0 \qquad (20)$$

U_0 désignant une constante également inconnue.

Grâce aux conditions (14) et (17), les conditions (5) (6) et (9) (10) sont évidemment remplies.

D'après (15) et (16), les conditions (7) (8) appliquées aux expressions (18) et (19) de γ_1 et γ_2 donnent :

$$C_1 = A_1 U_1 + B_1 \qquad (21)$$

$$C_2 = A_2 U_2 + B_2 \qquad (22)$$

(11) et (12) imposent :

$$A_1 U_0 + B_1 = 0 \qquad (23)$$

$$A_2 U_0 + B_2 = 0 \qquad (24)$$

Enfin, la condition (13) d'égalité des flux entraîne :

$$D_1 A_1 \frac{dU}{dn} = - D_2 A_2 \frac{dU}{dn}$$

soit :

$$D_1 A_1 = - D_2 A_2 \qquad (25)$$

Les cinq dernières relations déterminent exactement les cinq constantes A_1, B_1, A_2, B_2 et U_0. Le

problème se trouve résolu. L'élimination de A_1, B_1, A_2 et B_2 donne :

$$\frac{D_1}{D_2} = -\frac{C_2}{C_1}\frac{U_1 - U_0}{U_2 - U_0} \qquad (26)$$

L'équation (26) relie la position du front de régime permanent, déterminée par la valeur de U_0, au rapport des coefficients de diffusion des deux réactifs. Par conséquent, elle doit permettre, dans les cas particuliers commodes, de faire des mesures relatives des coefficients de diffusion.

Cas particuliers aisément calculables.

Nous nous limitons à des gels coulés en couches d'épaisseur faible et constante (environ 2 mm.) sur des plaques de verre planes. Le phénomène est sensiblement uniforme dans toute l'épaisseur de la couche et l'étude mathématique est celle d'un problème de diffusion dans un plan avec deux coordonnées x, y seulement.

1°) *Domaine rectangulaire* (*).

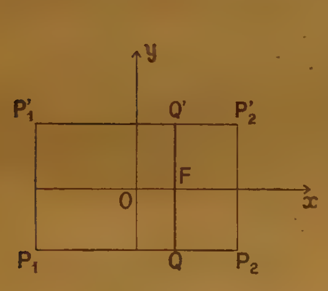


Fig. 2.

Le côté $P_1 P'_1$ ($x = -a$) correspond à S_1 (fig. 2). Le côté opposé $P_2 P'_2$ ($x = +a$) correspond à S_2. On indiquera plus loin la réalisation expérimentale de concentrations uniformes données C_1 et C_2 des réactifs R_1 et R_2 sur ces deux segments. Les côtés $P_1 P_2$ et $P'_1 P'_2$ sont isolés et constituent la partie S_3 de la frontière.

La fonction choisie :

$$U = x \qquad (27)$$

satisfait aux conditions (14), (15), (16) et (17). Elle prend la valeur $U_1 = -a$ sur $P_1P'_1$ et la valeur $U_2 = +a$ sur $P_2P'_2$. Le front permanent s'établit sur le segment QQ' d'abscisse $x = U_0$.

D'après (26), on a :

$$\frac{D_1}{D_2} = \frac{C_2}{C_1}\frac{a + U_0}{a - U_0} = \frac{C_2}{C_1}\frac{QP_1}{QP_2} \qquad (28)$$

Les mesures de QP_1 et QP_2 permettent de calculer $\frac{D_1}{D_2}$.

(*) On retrouve le problème du mur, classique dans l'étude de la propagation de la chaleur.

2°) *Domaine angulaire, éventuellement limité par des arcs de cercle concentriques.*

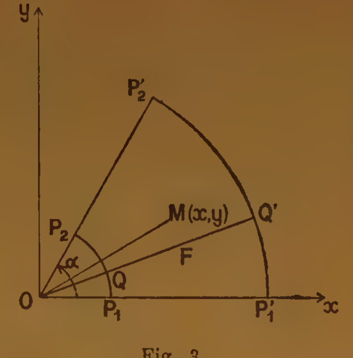


Fig. 3.

Les segments $P_1 P'_1$ et $P_2 P'_2$ correspondent respectivement à S_1 et S_2 et font entre eux l'angle α de sommet O (fig. 3). La frontière isolée S_3 est formée des deux arcs de cercles $P_1 P_2$ et $P'_1 P'_2$ concentriques à O. On choisit pour U l'angle :

$$U(x, y) = (Ox, OM) = \operatorname{arctg}\frac{y}{x} \qquad (29)$$

qui est bien une fonction harmonique et satisfait aux conditions (15), (16) et (17) avec $U_1 = 0$ sur $P_1 P'_1$ et $U_2 = \alpha$ sur $P_2 P'_2$.

Le front s'établit donc sur le segment radial QQ' correspondant à la valeur $U_0 = (Ox, OQ)$. La relation (26) devient :

$$\frac{D_1}{D_2} = \frac{C_2}{C_1}\frac{U_0}{\alpha - U_0} = \frac{C_2}{C_1}\frac{(OP_1, OQ)}{(OQ, OP_2)} \qquad (30)$$

3°) *Domaine extérieur à deux cercles.*

Par un procédé qui sera précisé ultérieurement, les concentrations C_1 et C_2 sont maintenues constantes sur deux cercles S_1 et S_2 extérieurs l'un à l'autre (fig. 4).

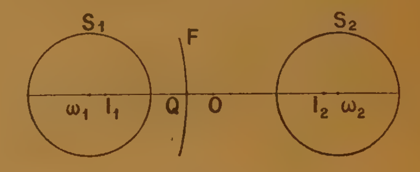


Fig. 4.

La fonction U se construit de la manière suivante :

Si l'on introduit deux points fixes I_1 (coordonnées x_1, y_1) et I_2 (coordonnées x_2, y_2) et que l'on pose :

$$MI_1 = \rho_1$$

$$MI_2 = \rho_2$$

les deux fonctions :

$$\log \rho_1 = \log \sqrt{(x - x_1)^2 + (y - y_1)^2}$$

et :

$$\log \rho_2 = \log \sqrt{(x - x_2)^2 + (y - y_2)^2}$$

sont harmoniques, de même que leur différence :

$$U = \log \rho_1 - \log \rho_2 = \log \frac{\rho_1}{\rho_2} \quad (31)$$

Pour la commodité du calcul numérique, on pourra supposer qu'il s'agit ici de *logarithmes décimaux*.

Afin de satisfaire aux conditions (15) et (16), nous prendrons pour I_1 et I_2 les *points limites du faisceau de cercles* défini par S_1 et S_2, de sorte que le rapport des distances :

$$\frac{\rho_1}{\rho_2} = \frac{MI_1}{MI_2} \quad (32)$$

prend les valeurs constantes respectives k_1 et k_2 sur ces deux cercles. Donc :

$$U_1 = \log k_1 \quad (33)$$

$$U_2 = \log k_2 \quad (34)$$

Le front permanent s'établit sur un autre cercle du faisceau défini par :

$$\frac{MI_1}{MI_2} = k_0 \quad (35)$$

avec :

$$U_0 = \log k_0 \quad (36)$$

D'après (26), il vient :

$$\frac{D_1}{D_2} = -\frac{C_2}{C_1} \cdot \frac{\log k_1 - \log k_0}{\log k_2 - \log k_0} \quad (36)$$

Achevons d'expliciter les éléments géométriques du problèmes dans le cas usuel où les deux cercles S_1 et S_2 ont le même rayon r (fig. 5).

Soit :

$$\omega_1 \omega_2 = 2\,l$$

la distance des centres. Les points I_1 et I_2 sont alors symétriques par rapport au milieu O de $\omega_1 \omega_2$ avec :

$$OI_1 = OI_2 = \sqrt{l^2 - r^2} \quad (38)$$

Cette mise en place est à effectuer une fois pour toutes de même que le calcul de k_1 :

$$k_1 = \frac{1}{k_2} = \frac{l - \sqrt{l^2 - r^2}}{r} \quad (39)$$

si l'appareillage est construit de telle sorte que r et l soient invariables.

Le front F coupe $\omega_1 \omega_2$ au point Q et l'on obtient :

$$k_0 = \frac{QI_1}{QI_2} \quad (40)$$

par une mesure facile.

Vérifications expérimentales des solutions particulières.

Jusqu'ici, nous nous sommes bornés à la vérification des formules données par la théorie. Afin d'obtenir des résultats comparables, nous avons choisi les mêmes réactifs pour les trois cas particuliers : à savoir Cl_2Ba comme réactif R_1 et SO_4K_2 comme réactif R_2. Le précipité de sulfate de baryum n'est pas protégé par la gélatine. Celle-ci est purifiée de telle sorte que les ions gênants Cl^- et Ca^{++} ont pratiquement disparu.

L'expérience nous a montré, qu'avec les réactifs précédents, le front de régime permanent coïncide à peu près avec le front de première précipitation si les concentrations C_1 et C_2 sont égales.

1°) *Domaine rectangulaire.*

Dans la lame gélatineuse de 2 mm. d'épaisseur, coulée sur une plaque de verre 9 × 12, on ménage deux réservoirs rectangulaires étroits, de 8 cm. de long, parallèles aux petits côtés de la plaque et situés à 15 mm. environ l'un de l'autre. Les côtés en regard S_1 et S_2 des réservoirs doivent être bien nets et rectilignes. On les taille avec la lame d'un rasoir à dissection. Les réservoirs sont remplis respectivement avec les solutions des réactifs R_1 et R_2. Les concentrations C_1 et C_2 sont maintenues constantes par agitation et renouvellement. Des précautions classiques évitent les variations de température et le dessèchement de la gélatine.

Front de première précipitation.

Au bout d'un temps de l'ordre de quelques heures, apparaît un front rectiligne de *première précipitation*, parallèle aux bords S_1 et S_2 des réservoirs. L'expérience montre que sa position, contrairement à celle du front de régime permanent, dépend peu du rapport C_1/C_2. Ce résultat, qui peut sembler assez paradoxal *a priori*, se comprend très bien si l'on fait intervenir la notion de produit de solubilité. Nous n'insisterons pas davantage, dans cet article, sur la position de ce front. L'un de nous a commencé son étude détaillée.

Déplacement du front.

Dans le cas général, le front se déplace à mesure que la diffusion se poursuit, en laissant derrière lui une plage rectangulaire de précipité. Si le rapport C_1/C_2 est de 1/10, on peut observer un déplacement de l'ordre de 5 mm.

Front de régime permanent.

Au bout d'un temps assez élevé, le front se fixe définitivement et le régime permanent s'établit. Il est probable que ce régime n'est vraiment atteint



Photo 1.



Photo 2.

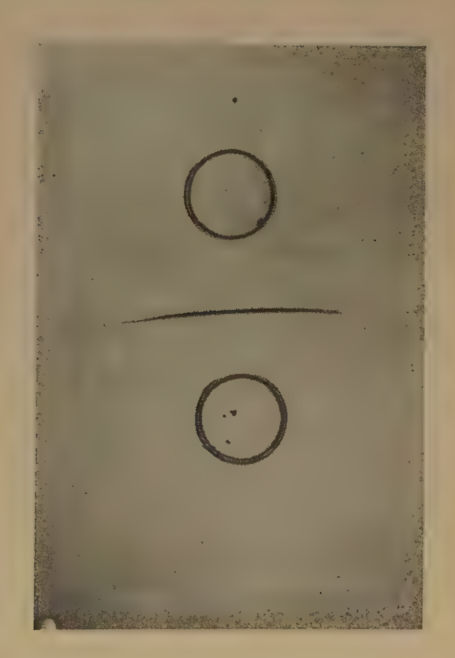


Photo 3.

qu'au bout de trois ou quatre jours. Mais après un jour et demi ou deux jours, le front ne varie pratiquement plus. Il s'épaissit sur place.

Quand les concentrations en SO_4K_2 et Cl_2Ba sont égales, le front se fixe presque immédiatement. C'est le cas favorable à la mesure des coefficients de diffusion (photo 1). Dans les autres cas, l'un des réactifs doit traverser une plage de précipité, ce qui risque de modifier quelque peu son coefficient de diffusion.

Résultats.

La figure de diffusion de la photo 1 a été obtenue avec des solutions 1/4 normales ($C_1 = C_2 = 0,25$ N). Le front rectiligne de précipité est nettement visible entre les deux réservoirs. Les bords en regard de ceux-ci paraissent bien plus nets au comparateur que sur la photographie où des effets de parallaxe sont inévitables. Les distances QP_1 et QP_2 (fig. 2) ont été mesurées au 1/10e mm. près. Le rapport D_1/D_2 est égal à 0,87.

2°) *Domaine angulaire.*

Nous avons procédé comme dans le cas précédent. Mais les réservoirs font entre eux l'angle α (voir photo 2 où le manque de netteté des réservoirs est dû à la présence des solutions). Leur découpage se fait en posant la plaque gélatineuse sur un papier millimétré où leur trace a été soigneusement dessinée. Après diffusion et formation du front permanent de précipité, la plaque est reportée sur le papier millimétré de telle sorte que les côtés $P_1 P_1'$ et $P_2 P_2'$ des réservoirs coïncident à nouveau avec leurs traces. Le front QQ' est repéré sur le papier. Les angles (OP_1, OQ) et (OQ, OP_2) sont mesurés au rapporteur. On a trouvé :

$$D_1/D_2 = 0,84$$

3°) *Domaine extérieur à deux cercles.*

Nous avons fait une étude expérimentale plus poussée de ce cas intéressant.

Les réservoirs sont constitués par deux tubes cylindriques égaux de laiton, posés sur la lame gélatineuse. Leurs extrémités en contact avec le gel sont travaillées au tour, très minces et soigneusement rodées. Les deux tubes sont rigidement unis, de sorte que les bases géométriques de la figure de diffusion sont connues une fois pour toutes. Les réactifs R_1 et R_2 pénètrent très rapidement dans la lame et effectuent ensuite des diffusions cylindriques à partir des traces circulaires S_1 et S_2 des tubes sur la lame (photo 3).

Cependant, en s'enfonçant dans la lame, les réactifs contournent légèrement les bords des tubes. Il en résulte que les cercles S_1 et S_2 ne sont pas aussi parfaitement définis qu'on pourrait le croire. Mais, comme il s'agit de mesures relatives, l'erreur qui en résulte est certainement faible.

Faisant varier la concentration commune $C_1 = C_2$ dans d'assez larges limites, nous avons trouvé des rapports D_1/D_2 compris entre 0,86 et 0,89.

Conclusion.

Bien que les deux premiers montages expérimentaux soient un peu rudimentaires, les formules (29), (30) et (36) sont convenablement vérifiées. Les résultats sont homogènes et en accord avec ceux que l'on obtient par d'autres méthodes.

En dehors de la mesure des coefficients de diffusion, notre étude peut avoir plusieurs applications qui seront précisées par la suite.

Faculté des Sciences de Montpellier.
Institut de Chimie.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA DISPERSION PROTÉGÉE DU SÉLÉNITE D'ARGENT PAR LA GÉLATINE

par JEAN SALVINIEN et SERGE COMBET

Manuscrit reçu le 1-10-52

SOMMAIRE

La dispersion protégée d'un précipité minéral par un colloïde hydrophile présente beaucoup d'intérêt en chimie et en biologie. Son importance en photographie est évidente s'il s'agit d'un sel d'argent protégé par la gélatine. C'est pourquoi nous avons entrepris une étude serrée du phénomène dans le cas du système gélatine-sélénite d'argent. Nous indiquons les premiers résultats.

Travaux antérieurs.

La dispersion protégée, ainsi désignée par l'un de nous (1), est un phénomène net et fréquent.

Choisissons deux électrolytes R_1 et R_2 capables de réagir l'un sur l'autre pour former un précipité P très peu soluble. Préparons deux solutions aqueuses respectives S_1 et S_2 de ces deux réactifs, de façon à obtenir des normalités égales :

$$C_1 = C_2 = C$$

Mélangeons des volumes égaux de S_1 et S_2. Le produit de solubilité de P est généralement dépassé, de sorte qu'on observe la formation d'un précipité d'autant plus abondant que la concentration C, exprimée en normalité, est plus élevée.

Supposons maintenant que les volumes égaux de S_1 et S_2 renferment chacun la même quantité d'un colloïde hydrophile convenablement choisi. Alors, dans beaucoup de cas, le mélange des solutions ne fait apparaître le précipité que pour des concentrations C supérieures à une concentration notable C_s qui définit un *seuil de précipitation*. Au-dessous de ce seuil, c'est-à-dire pour des concentrations C inférieures à C_s, le précipité n'apparaît pas. Nous disons que P se trouve à l'état de *dispersion protégée*.

Il semble bien que la dispersion protégée joue un rôle fondamental dans la formation de certains précipités périodiques. D'ailleurs, c'est le phénomène de LIESEGANG qui a dirigé plusieurs chercheurs vers l'étude de cette protection particulière.

Certains auteurs croient à une *inhibition* partielle ou totale de la réaction chimique donnant naissance au précipité. Cependant, les changements de coloration qui accompagnent souvent le mélange des solutions paraissent dus à la formation du corps insoluble. Par exemple, lorsqu'on met en présence des solutions gélatineuses de chlorure ferrique et d'ammoniaque dont la concentration C est inférieure à C_s, la liqueur reste limpide, mais on observe un net virage au rouille, couleur caractéristique de l'hydroxyde ferrique.

On pourrait penser que le phénomène ne diffère pas essentiellement de la protection classique due à l'enrobement des particules insolubles par les molécules du colloïde hydrophile.

Cependant, il ne faut pas oublier que la réaction chimique s'effectue *en présence même* d'une quantité appréciable de ce colloïde. La dispersion du corps insoluble doit être beaucoup plus grande que dans le cas de la stabilisation, par un colloïde protecteur, d'un sol *déjà formé*. Il semble qu'elle puisse atteindre la dispersion moléculaire.

D'ailleurs, s'il s'agit d'hydroxydes métalliques tels que $Fe(OH)_3$ et $Cu(OH)_2$ formés en présence de gélatine, des relations stoechiométriques paraissent exister entre le corps protecteur et le corps protégé. Il est alors naturel de penser qu'il existe des liaisons lâches, de nature chimique, entre ces deux corps.

Au-dessus du seuil, la forme, la grosseur et la nature des grains du précipité sont influencées par la présence du colloïde protecteur. L'action de ce dernier est particulièrement nette au voisinage immédiat du seuil.

Etude du système gélatine-sélénite d'argent.

1°) *Choix du système.*

Nous avons recherché un système présentant les avantages suivants :

a) Protection appréciable, c'est-à-dire seuil de précipitation assez élevé.

b) Absence de certaines complications gênantes telles que l'hydrolyse importante d'un des réactifs,

l'action tannante sur la gélatine, la trop grande sensibilité à la lumière.

c) Précipité donnant lieu à des réactions photochimiques applicables à la photographie.

Notre choix s'est fixé sur le système gélatine-sélénite d'argent, déjà préconisé par F. TABOURY.

Le sélénite d'argent est obtenu par la réaction :

$$2\ NO_3Ag + SeO_3Na_2 \rightarrow 2\ NO_3Na + SeO_3Ag_2.$$

2°) *Méthode expérimentale. Appareillage.*

Deux solutions 0,1 normales de nitrate d'argent et de sélénite de sodium ont été préparées respectivement à partir de nitrate d'argent purifié pour analyses, et de sélénite de sodium contrôlé par analyse pondérale. Nous avons avant tout recherché l'équinormalité des solutions. Celle-ci était égale à 0,1 ± 0,006. A l'aide des solutions primaires ainsi obtenues, nous avons préparé, par dilution dans une verrerie de précision jaugée à 20°, des solutions d'emploi 0,01 normales.

Plusieurs variétés de gélatine ont été utilisées :

a) gélatine en feuilles minces PROLABO électrodialysée par nos soins ;

b) gélatine purifiée TOUZARD et MATIGNON ;

c) gélatine purifiée KODAK-PATHÉ.

A l'aide de ces gélatines, nous préparons des sols à 1 % dans de l'eau bidistillée maintenue à 40°. Les sols sont rapidement filtrés à chaud et reportés au thermostat à 40°. Ils sont prêts pour l'utilisation.

Dans deux tubes à essais T_1 et T_2, on verse 10 cc. du sol gélatineux choisi. Dans T_1, on ajoute v cc. de solution 0,01 N de nitrate d'argent et $(2 - v)$ cc. d'eau distillée ($v \leq 2$ cc.). Dans T_2, on ajoute le même volume v cc. de solution 0,01 N de sélénite de sodium et $(2 - v)$ cc. d'eau distillée. On obtient ainsi des volumes égaux V = 12 cc. des solutions équinormales S_1 et S_2. Ces dernières sont mélangées à l'aide de l'appareil de P. B. GANGULY (fig. 1) qui permet d'opérer dans des conditions tout à fait reproductibles. Les volumes égaux V de S_1 et S_2 sont versés dans les tubes du mélangeur. On laisse ensuite écouler simultanément les liquides dans un tube à essais. Il est facile de régler l'appareil de façon que les vitesses d'écoulement des deux solutions soient rigoureusement égales. Les deux électrolytes réagissent l'un sur l'autre dans un sol contenant environ 8,9 % de gélatine.

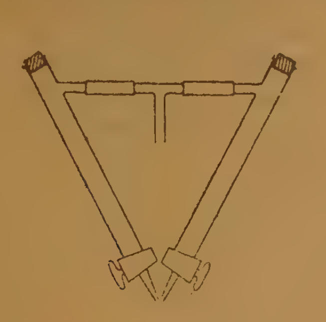


Fig. 1.

Pour examiner le mélange final M, nous avons substitué l'opacimétrie à l'étude purement visuelle. L'opacité de M est mesurée à l'aide d'un électrophotomètre MEUNIER. Les deux faisceaux lumineux diamétralement opposés, émis par la lampe à incandescence de l'appareil, traversent les dispositifs classiques des photomètres avant de tomber sur deux cellules au sélénium montées en opposition (fig. 2). Ces faisceaux sont filtrés par des écrans

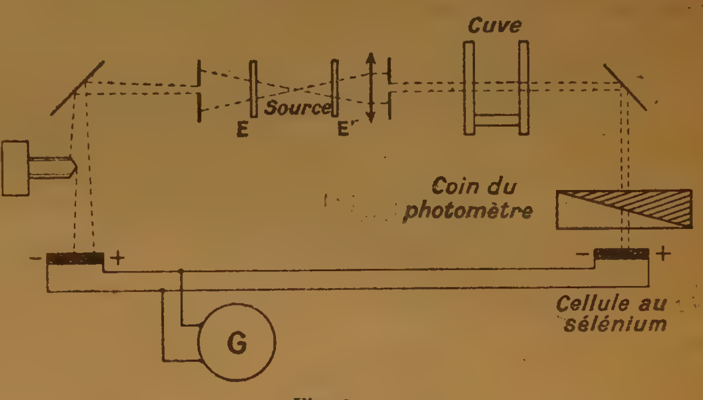


Fig. 2.

colorés. Au cours de nos mesures, les écrans choisis avaient une bande de transmission dont le « centre de gravité » correspondait à λ = 0,55 μ (fig. 3). Pour assurer une stabilité du zéro de l'appareil, compatible avec une bonne précision des mesures (*), nous avons dû renoncer à l'alimentation électrique par le secteur et lui substituer l'alimentation par une batterie d'accus à forte capacité.

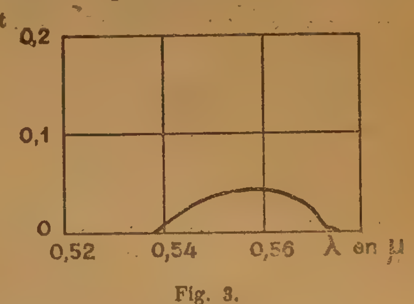


Fig. 3.

(*) Cette précision est de l'ordre de 1 %.

3°) *Résultats.*

Nous avons vu que la concentration en gélatine est constante et voisine de 8,9 % dans le mélange final. Pour faire croître régulièrement la concentration en sélénite d'argent formé, il suffit de faire varier le volume *v* des solutions 0,01 N ajouté aux sols gélatineux, depuis 0 jusqu'à 2 cc. Cette concentration en $Se\ O_3\ Ag_2$ se calcule aisément. Nous l'exprimons en normalités (nombres de valences-gramme par litre) et la désignons par la lettre N.

Singularités de la courbe des densités optiques.

Portons en abscisses les valeurs de N et, en ordonnées, les valeurs correspondantes de la densité optique. On obtient une courbe Γ. Pour les faibles valeurs de N (zone de dispersion protégée), on constate que l'opacité reste constante. Γ débute donc par un palier horizontal (fig. 4). Dès que le

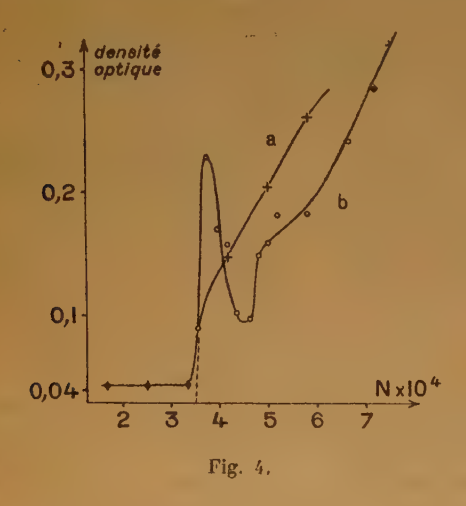


Fig. 4.

seuil est atteint, la courbe monte brutalement. Si l'on se borne à la détermination de points espacés (courbe *a* de la figure 4), certaines singularités de la courbe peuvent échapper. Mais si l'on multiplie les mesures au voisinage du seuil, on observe très généralement un phénomène déjà signalé par GANGULY pour d'autres systèmes. La densité optique croît rapidement avec N à partir du seuil, passe par un maximum aigu, décroît pour passer par un minimum souvent très faible, puis augmente ensuite normalement avec N (courbe *b* de la figure 4). Ces courbes de la figure 4 ont été obtenues avec de la gélatine prolabo électrodialysée. Mais on obtient des singularités analogues avec les autres gélatines. Par exemple, avec la gélatine TOUZARD et MATIGNON, les résultats sont très voisins (fig. 5).

Nous avons vérifié la reproductibilité des faits. Comme la précipitation évolue lentement pour certaines concentrations, les mesures d'opacité sont faites environ 24 heures après le mélange. On aura

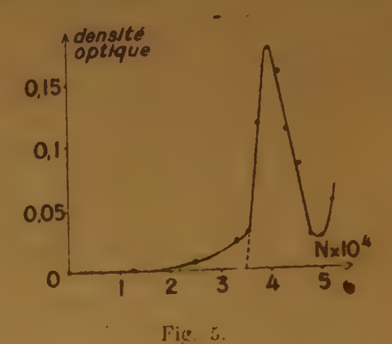


Fig. 5.

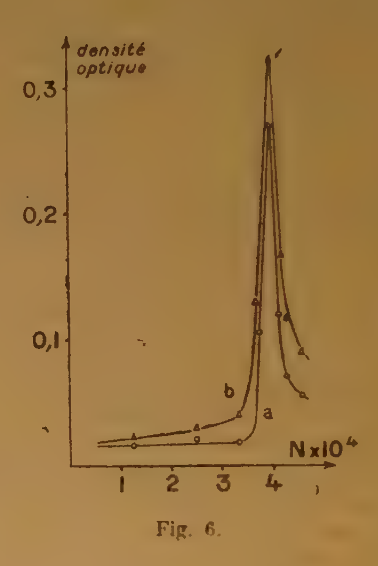


Fig. 6.

une idée de la stabilité du phénomène en comparant les courbes *a* et *b* de la figure 6. La première fut tracée 2 heures après le mélange et la seconde 15 jours plus tard (*). La légère élévation des ordonnées au cours du temps peut être attribuée à une faible augmentation des gros grains de sélénite aux dépens des petits.

L'existence et la position du minimum d'opacité permettent de comprendre pourquoi la détermination à vue du seuil manque de précision.

GANGULY attribue le minimum à une peptisation du précipité dont il n'indique d'ailleurs pas clairement les causes. Une telle peptisation ne pourrait être due à l'excès de l'un des réactifs puisque ceux-ci sont

(*) Les mélanges sont conservés à l'obscurité.

mélangés en quantités rigoureusement équivalentes. On peut songer à l'action du second électrolyte formé (ici le nitrate de sodium). Mais il serait vraiment curieux que le maximum d'effet peptisant ait toujours lieu peu après le seuil pour des systèmes aussi différents que le nôtre et ceux étudiés par GANGULY.

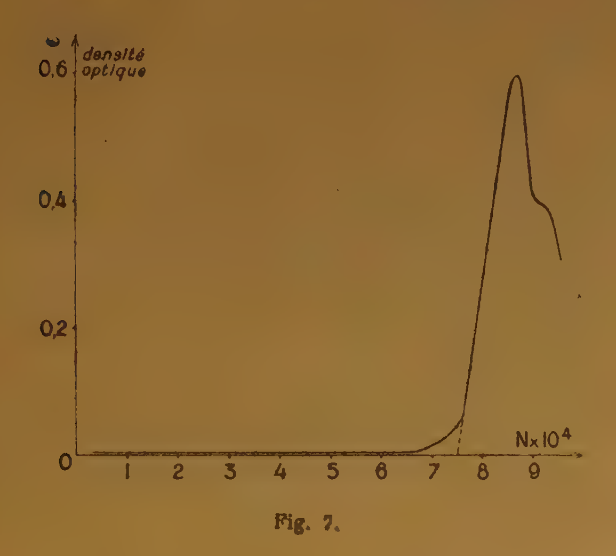


Fig. 7.

Nous interprétons de la façon suivante la position très particulière du minimum d'opacité :

Juste au-dessus du seuil, les granules du précipité grossissent beaucoup plus lentement qu'ailleurs. C'est là un fait expérimental que l'on peut observer avec plusieurs systèmes. Cette faible vitesse de croissance favorise la formation de cristaux volumineux de sélénite d'argent.

Or, à égalité de concentration en précipité, l'opacité croît avec le diamètre moyen des granules. Bien entendu, à égalité de grosseur moyenne des grains, l'opacité croît avec la concentration en précipité.

Juste au-dessus du seuil, les grains sont particulièrement gros, de sorte que l'opacité paraît anormalement élevée. C'est ce qui cause la brusque montée de la courbe des densités optiques. Dès que l'on s'éloigne un peu du seuil, les grains ont une taille nettement plus faible. L'effet qui résulte de cette diminution de grosseur l'emporte sur l'effet dû à l'augmentation de concentration. La courbe descend rapidement. Ensuite, les dimensions des grains varient peu, de sorte que l'effet de concentration l'emporte de beaucoup. Après avoir passé par un minimum, la densité optique croît alors constamment avec N.

Influence de la nature de la gélatine sur la position du seuil.

La montée brutale de la courbe des densités optiques est favorable à une détermination précise du seuil de précipitation.

Dans le tableau ci-dessous, nous indiquons les normalités N_s correspondant aux seuils de précipitation des trois gélatines étudiées et les normalités N_m relatives aux maxima de densité optique. Les mesures de N_m sont, évidemment, beaucoup moins précises que celles de N_s.

Gélatine	N_s	N_m
PROLABO	$3{,}5.10^{-4}$	$3{,}75.10^{-4}$
TOUZARD et MATIGNON	$3{,}5.10^{-4}$	$4{,}00.10^{-4}$
KODAK-PATHÉ	$7{,}5.10^{-4}$	$8{,}75.10^{-4}$

On voit que le seuil est le même pour les deux premières gélatines. Par contre, il est environ deux fois plus élevé pour la gélatine KODAK-PATHÉ.

Les pH des sols à 1 % des deux dernières gélatines étaient voisins : pH = 4,35 pour la gélatine TOUZARD et MATIGNON, pH = 4,55 pour la gélatine PATHÉ-KODAK. Leurs viscosités à 34° étaient respectivement égales à 0,0140 poises et 0,0130 poises.

Conclusion.

Contrairement aux résultats trouvés par l'un de nous avec le système « gélatine-hydroxyde ferrique », la position du seuil semble varier avec la nature de la gélatine.

Ce résultat nous incite à faire une étude systématique des variations du seuil avec les propriétés physico-chimiques de gélatines qui diffèrent, soit par leur provenance, soit par le traitement qu'elles ont subi.

Une étude corrélative des grains de sélénite d'argent s'impose.

Faculté des Sciences de Montpellier
Institut de Chimie.

On trouvera l'essentiel de la bibliographie dans l'ouvrage suivant :

SALVINIEN, *Etude de la dispersion protégée d'un précipité minéral par un sol ou un gel de colloïde stable.* Publications du Ministère de l'Air, 1945.

STRUCTURES COMPARÉES D'ISOSTÈRES

II. - ISOSTÈRES TELS QUE NO_2^-, O_3 ET SO_2

par A. POTIER

Attaché de Recherches au C.N.R.S. (Toulouse)

Manuscrit reçu le 9-10-52

SOMMAIRE

Dans un précédent mémoire a été abordé le problème L.C.A.O. des isostères triatomiques linéaires et symétriques à seize électrons périphériques. La même méthode de travail est appliquée cette fois à toute une série d'isostères triatomiques symétriques à dix-huit électrons périphériques, soit :

NO_2^-, PO_2^-, As O_2^-, Sb O_2^-, PS_2^-, O_3, OS_2, SO_2, Se O_2, Te O_2, S_2, Se S_2, Te S_2 et enfin CO_2^- et Cl O_2^+, ces derniers dans le seul but d'une comparaison avec des composés voisins (par exemple : CO_2, HCO_2H, Cl O_2).

Il est impossible de baser cette étude sur une seule image simple fondamentale. On part donc d'un premier schéma unique dont on explique l'évolution en deux schémas ou formules de base que l'on peut écrire :

(I) $-O-N=O$; $O=N-O-$ (II) $O=\ddot{S}=O$

les liaisons indiquées ayant pour seul but de donner une représentation très schématique des ordres de liaison.

A l'aide de ces deux schémas, en prenant comme variable la différence d'électronégativité vraie entre atomes voisins $E_A - E_B$, on classe ces composés et on étudie leurs propriétés fondamentales.

— densités en électrons mobiles, répartition des charges, ordres de liaison, valence libre, ce qui permet ensuite de calculer :

— les distances interatomiques, les énergies de liaison, les constantes de force de vibration et, dans la mesure du possible, les moments dipolaires.

La comparaison de ces résultats avec les données expérimentales permet, dans chaque cas, de fixer la meilleure structure. Alors que le schéma I semble être satisfaisant pour tous les composés dont l'atome central appartient à la première ligne de la classification de MENDELEJEFF (où est satisfaite la règle de l'octet), on doit conclure que le schéma II convient beaucoup mieux dans tous les autres cas.

L'étude de la réactivité de ces composés conduit à une conception nouvelle de la fonction valence libre.

DESCRIPTION DES ISOSTÈRES TRIATOMIQUES SYMÉTRIQUES A DIX-HUIT ÉLECTRONS.

Tout comme dans le cas des isostères à seize électrons, partons d'un schéma unique M.O.L.C.A.O. Aux modèles moléculaires chimiques que l'on rencontre couramment en méthode M.O. des molécules organiques, nous préférons, comme précédemment, un modèle spectroscopique. Il a semblé acceptable de choisir comme base de discussion la description des molécules triatomiques due à R. S. MULLIKEN ([12]). Elle est du même type que celle de CO_2, mais il y a :

— d'une part, dédoublement des niveaux dégénérés du modèle de CO_2, dû au passage d'une forme linéaire à une forme angulaire ;

— d'autre part, apparition d'une nouvelle orbitale qui doit correspondre à la première orbitale excitée $3\,\sigma g.$ de CO_2. Voici, en parallèle, les différents niveaux (donc orbitales) de CO_2 et des isostères à dix-huit électrons.

CO_2 (16 électrons).

$$(1\,\sigma g)^2\ (1\,\sigma u)^2,\ (2\,\sigma g,\ \sigma + s + \sigma)^2,\ (2\,\sigma u,\ \sigma o - \sigma o)^2\ (1,\ \pi u\ \ \pi + \pi + \pi)^4\ (1\,\pi g,\ \pi_0 - \pi o)^4$$

et l'orbitale excitée $(3\,\sigma g,\ \sigma \rightarrow s + \sigma)^2$

Composés à 18 électrons.

$$(1\,a_1)^2\,(1\,b_1)^2\,(2\,a_1)^2\,(2\,b_1)^2\,(1\,b_1)^2\,(1\,a_2)^2\,(3\,a_1)^2\,(3\,b_2)^2$$

et l'orbitale complète $(4\,a_1)^2$.

On peut maintenant, comme C. A. COULSON l'a fait dans le cas de CO_2, préciser la répartition des nuages électroniques orbitaux. On est ainsi conduit à deux schémas différents dans leurs détails quoique toujours rattachés au schéma général précédent. En effet, s'il est admis depuis longtemps que l'ion nitrite a la structure chimique (I), l'accumulation des données expérimentales sur les distances interatomiques de SO_2 interdit de lui attribuer une liaison d'ordre total N inférieure à 2. C'est pour cette raison que les isostères à dix-huit électrons vont être étudiés simultanément à l'aide de deux schémas correspondant sensiblement aux formes $O = N - \bar{O}$ et $O = S = O$. (Par convention, nous appellerons les premières (telles que $O = N - O$ et $O = \overset{+}{O} - \bar{O}$) *formules modernes* et les autres *formules anciennes.*)

1. Formule moderne.

Sur un squelette angulaire ($\alpha = 120°$) où *tout se passe* comme s'il y avait hybridation trigonale sp_2 des atomes A, B, A et qui comporte deux liaisons σ localisées et cinq orbitales atomiques σ complètes et localisées, les quatre électrons restants $\pi\ z$ se répartissent en deux orbitales moléculaires comparables aux πu et πg de CO_2 et non dégénérés.

$$\Phi = a\psi_{A_1} + b\psi_B + a\psi_{A_2}$$

de formes :

$\pi + \pi + \pi$ localisées sur A — B — A (*)

et :

$\pi - \bar{\pi}$ localisées sur A ⟷ A (**) (fig. 1 *a*).

Ceci conduit à identifier d'abord :

(σ_1 et σ_2) à (1 a_1 et 1 b_2)
(σ_3 et σ_4) à (2 a_1 et 2 b_2)
(liants)

La répartition électronique des autres orbitales est plus difficile à préciser et l'on peut pencher vers deux solutions :

Schéma I a.

	A	B	A
1 b_1^2 (liant) se répartit sur le squelette A-B-A suivant le diagramme	1/2	1	1/2
4 a_1^2 (antiliant) à la même répartition	1/2	1	1/2
Il en résulte un pouvoir liant nul et une répartition totale	1	2	1
Enfin, 1 a_2^2 se répartit comme le πg^2 de CO_2, soit	1		1
D'où la répartition globale de 1 b_1^2, 4 a_1^2, 1 a_2^2	2	2	2
que l'on peut identifier à	σ_5	σ_7	σ_6

Schéma I b.

On peut aussi penser que 1 b_1^2 et 1 a_2^2 se groupent en σ_5 et σ_6 tout comme 1 a_1 et 1 b_2 en σ_1 et σ_2. Ceci conduit à dire que 4 a_1^2 doit se concentrer en σ_7.

(On verra plus loin qu'un choix entre ces deux schémas peut expliquer le comportement de l'ozone.)

De toute façon, on voit que le schéma I, que l'on peut être tenté d'accepter *a priori*, n'est que le reflet d'une structure interne fort complexe.

Le choix des identifications entre σ et (a) repose sur la comparaison des schémas de C. A. Coulson et R. S. Mulliken pour CO_2 et sur des schémas d'énergie d'ionisation proposés par ce dernier auteur.

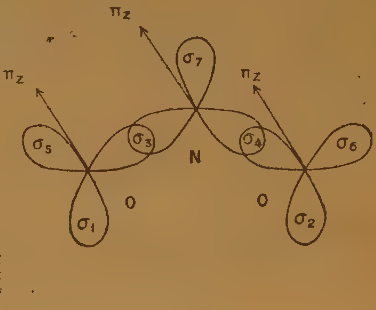
(*) Que l'on peut identifier à 3 a_1.
(**) Que l'on peut identifier à 3 b_2.

2. Formule classique.

Sur un squelette angulaire ($\alpha = 120°$) où *tout se passe comme* s'il y avait hybridation trigonale sp_2 de l'atome central et hybridation diagonale *sp* des atomes extrêmes, et qui comporte deux liaisons localisées et trois orbitales σ complètes et localisées, les huit électrons restants se répartissent d'une façon analogue aux huit électrons restants de CO_2. Le seul fait nouveau est l'éclatement des niveaux π_u et π_g (non-linéarité de la molécule).

Les répartitions électroniques sont les mêmes sur CO_2 et SO_2 et les deux électrons supplémentaires viennent se placer en σ_5 tout comme ils venaient se placer en σ_7 dans la deuxième interprétation du schéma I.

Le schéma « moderne » semble indiquer que l'arrivée des deux électrons supplémentaires a accru considérablement la stabilité de deux niveaux d'éclatement et les a ramenés de π en σ alors que le schéma ancien voudrait montrer que cette arrivée n'a pas provoqué de perturbations soit qu'il y ait eu encore de la place, soit que cette perturbation ait été contrebalancée par une nouvelle propriété de l'atome central qui lui a permis de s'adapter à cette situation nouvelle (par exemple : possibilité pour les électrons mobiles de remplacer une orbitale p_y disparue par une orbitale d (dz, par exemple).



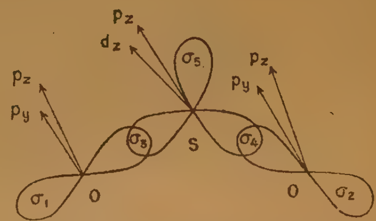


Fig. 1 *a*. — Formule « moderne ».
Fig. 1 *b*. — Formule « classique ».

L'étude de l'allure des niveaux énergétiques de CO_2, O_3 et SO_2 que propose R. S. Mulliken ainsi que la comparaison des schémas de C. A. Coulson et R. S. Mulliken pour CO_2 justifie les interprétations que nous en donnons.

RÉSOLUTION DE L'ÉQUATION SÉCULAIRE. CHOIX DES PARAMETRES.

Pour les deux schémas considérés, l'équation séculaire est la même que dans le premier mémoire. Elle conduit aux charges suivantes en électrons mobiles :

Schéma (I)

$$q_A = 2\,a^2 + 1$$
$$q_B = 2 - 4\,a^2$$

Schéma (II)

$$q_A = 4\,a^2 + 2$$
$$q_B = 4 - 8\,a^2$$

Dans l'étude du schéma II, on a supposé (comme l'avait d'ailleurs fait MULLIKEN [12]) que les niveaux éclatés issus des π_u et π_g. c_g de CO_2 restaient voisins. Ils ont donc été confondus au cours de la résolution des équations séculaires.

On a cette fois choisi comme paramètre d'échange $\beta = -1$, car les liaisons sont généralement plus longues que dans le précédent mémoire.

Le problème de self-consistance auquel conduit la résolution de l'équation séculaire a été traité par la même méthode graphique que précédemment.

PROPRIÉTÉS FONDAMENTALES. ÉLECTRONÉGATIVITÉ VRAIE DES ATOMES. CHARGES. ORDRES DE LIAISON. VALENCE LIBRE.

Les tableaux I *a* et I *b* rassemblent les résultats obtenus. Ils correspondent respectivement aux structures I et II. La notation est la même que dans le premier mémoire.

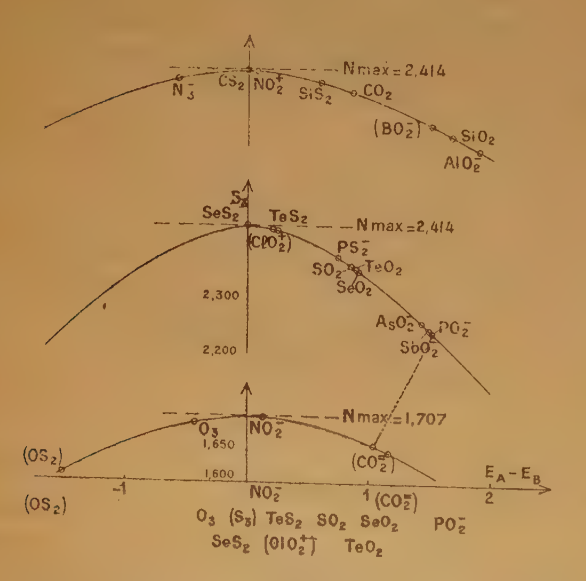


Fig. 2. — Ordres de liaison en fonction des différences d'électronégativité vraies.

La figure 2 résume les conclusions que l'on peut tirer de l'examen de ces deux tableaux :

1) l'ordre de grandeur des $E_A - E_B$ est sensiblement différent dans les deux séries ; elles présentent certaines inversions, l'une par rapport à l'autre ;

TABLEAU I *a*

Propriétés fondamentales en fonction de $E_A - E_B$ vrai

Structure I

Composés	E_A-E_B	a^2	q_A	q_B	p_π	l_π
NO_2	0,13	0,261	1,522	0,956	0,707	0
PO_2	1,41	0,362	1,722	0,556	0,635	0,082
$As\,O_2$	1,37	0,360	1,720	0,560	0,636	0,081
$Sb\,O_2$	1,41	0,362	1,724	0,552	0,635	0,082
PS_2^-	0,33	0,279	1,558	0,884	0,702	0,005
O_3	— 0,44	0,212	1,424	1,152	0,698	0,009
$O\,S_2$........	— 1,52	0,153	1,306	1,488	0,612	0,095
SO_2	0,79	0,318	1,636	0,728	0,681	0,026
$Se\,O_2$	0,99	0,332	1,664	0,672	0,669	0,038
$Te\,O_2$	0,97	0,331	1,662	0,676	0,670	0,037
S_3..........	— 0,48	0.208	1,416	1,168	0,696	0,011
$Se\,S_2$	— 0,48	0,215	1,430	1,140	0,700	0,007
$Te\,S_2$	— 0,10	0,240	1,480	1,040	0,706	0,001
$CO_2^=$	1,07	0,340	1,680	0,640	0,660	0,047
$Cl\,O_2$ (*) ...	— 0,32	0,221	1,442	1,116	0,702	0,005

(*) La dernière décimale n'est qu'indicative.

(**) On doit distinguer ici :

a) des molécules connues : NO_2^-, O_3, SO_2, $Se\,O_2$, $Te\,O_2$;

b) des molécules ou ions que l'on écrit souvent en chimie quoiqu'on ne les ait pas isolées : PO_2^-, $As\,O_2^-$, $Sb\,O_2^-$;

c) des composés qui pourraient exister : PS_2^-, OS_2, S_3 ;

d) des composés qui peuvent servir de squelette à des composés plus complexes, par exemple : $CO_2^=$ qui peut être considéré comme squelette de HCO_2H et HCO ; $Cl\,O_2^-$, squelette où vient s'accrocher l'électron non apparié dans $Cl\,O_2$

TABLEAU I *b*

Propriétés fondamentales en fonction de $E_A - E_B$

Structure II

Composés	E_A-E_B	a^2	q_A	q_B	p_π	l_π
NO_2^-	0,59	0,330	3,200	1,600	1,392	0,022
PO_2^-	1,59	0,372	3,488	1,024	1,234	0,180
$As\,O_2^-$	1,46	0,364	3,456	1,088	1,260	0,154
$Sb\,O_2^-$	1,58	0,372	3,488	1,024	1,234	0,180
PS_2^-	0,71	0,311	3,244	1,512	1,373	0,041
O_3	— 0,07	0,243	2,972	2,056	1,413	0,001
OS_2	— 0,84	0,178	2,712	2,576	1,353	0,061
SO_2	0,85	0,321	3,284	1,432	1,353	0,061
$Se\,O_2$	0,92	0,326	3,304	1,392	1,348	0,066
$Te\,O_2$	0,88	0,324	3,296	1,408	1,350	0,064
S_3	0	0,250	3,000	2,000	1,414	0,000
$Se\,S_2$	0,03	0,253	2,962	2,076	1,412	0,002
$Te\,S_2$	0,20	0,267	3,068	1,864	1,409	0,005
CO_2	1,35	0,355	3,420	1,160	1,283	0,131
$Cl\,O_2^+$......	0,20	0,266	3,064	1,872	1,408	0,006

2) le plus grand nombre d'électrons mobiles conduit à des variations plus importantes de répartition des charges mobiles dans le deuxième cas et l'on verra plus loin que cela conduit à une homogénéisation des répartitions totales ;

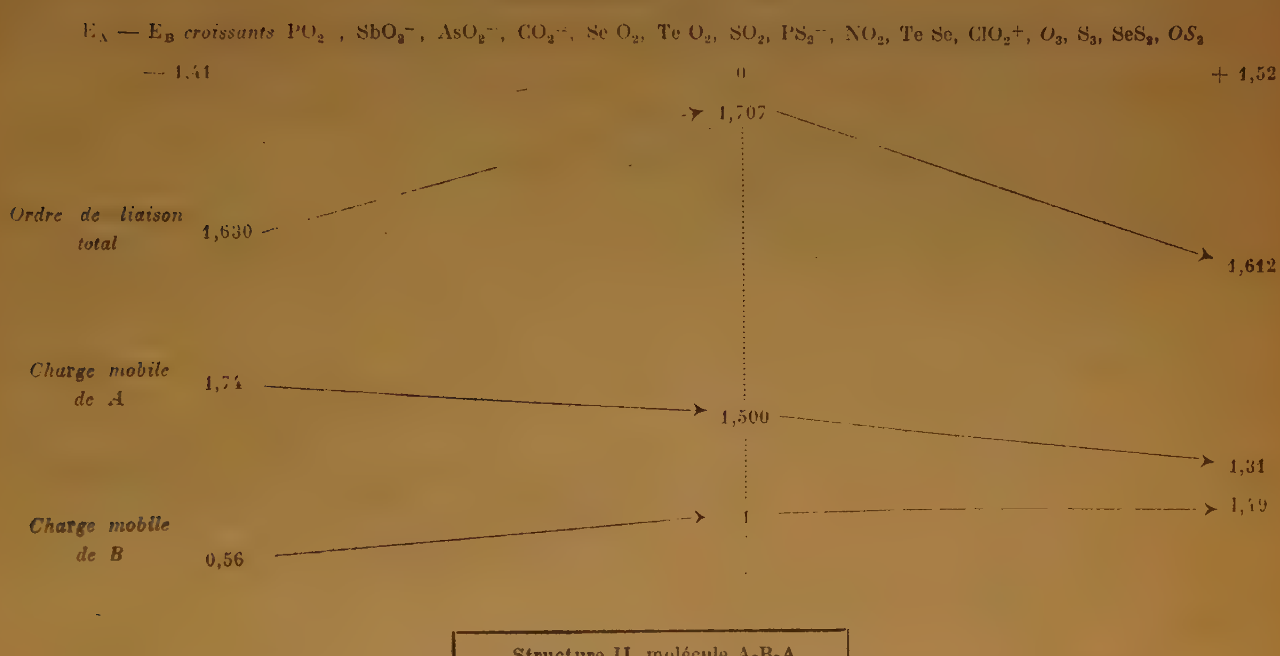
3) l'ordre de liaison maximum, atteint pour $E_A = E_B$, est de $p_\pi = \frac{\sqrt{2}}{2}$ dans le premier cas, de $p_\pi = \sqrt{2}$ dans le second ;

4) la valence libre (*) est généralement plus élevée pour le second modèle (exemple : SO_2 structure (II) $l_\pi = 0{,}026$, structure (I) $l_\pi = 0{,}061$).

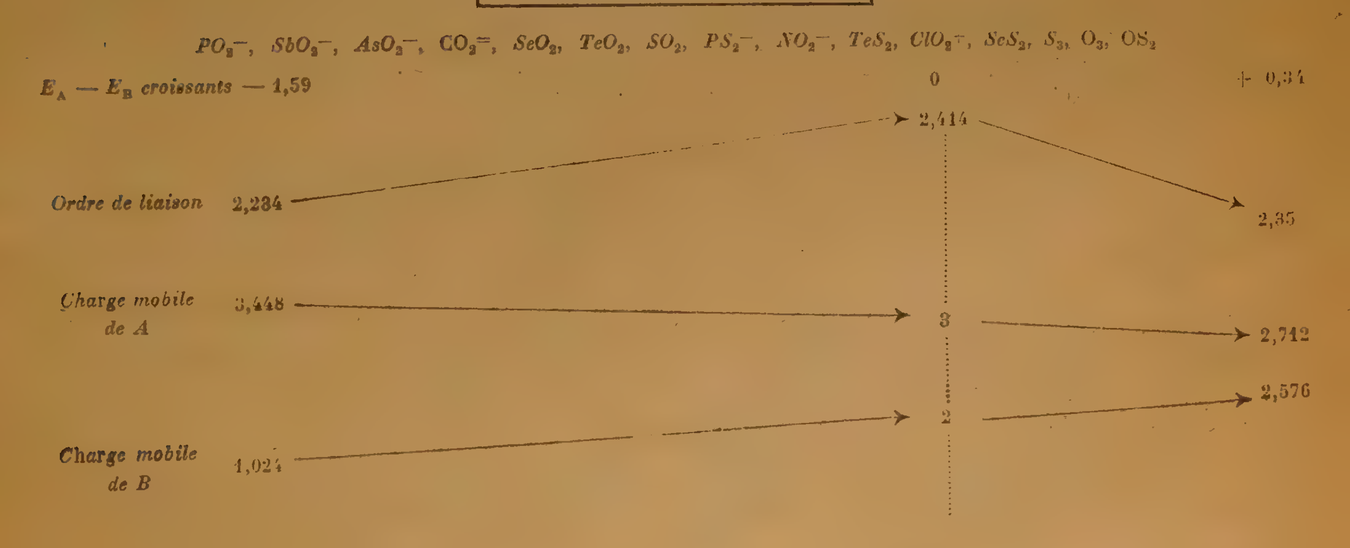
Voici un tableau donnant la classification des composés pour les deux structures et l'évolution de leurs propriétés fondamentales en fonction de $E_A - E_B$.

(*) On se réfère ici à la valeur libre telle qu'elle a été introduite en chimie du carbone.





Structure II, molécule A-B-A



Il faut maintenant fixer pour chacun des composés la structure la plus probable. Ceci peut être fait, pour les composés dont les constantes physiques sont connues, en comparant les propriétés structurales calculées à partir des résultats précédents et les données d'expérience. On peut ensuite fixer, par analogie, la structure des autres composés.

PROPRIÉTÉS STRUCTURALES. DISTANCES INTERATOMIQUES. CONSTANTES DE FORCE DE VIBRATION-ÉNERGIE DE LIAISON.

Cette étude est menée de la même façon que dans le mémoire précédent.

Cependant, toutes les propriétés sont calculées cette fois pour les deux structures choisies.

1. Distances interatomiques.

Le tableau donne les résultats des calculs faits à l'aide de la relation de GORDY : $Re = f(x_A, x_B, p_{AB})$ sur les structures (I) et (II). On y indique aussi les distances interatomiques de diffraction et celles que l'on peut déduire des mesures de spectroscopie (*).

TABLEAU II

Distances interatomiques

Composés	Calcul I	Calcul II	Diffraction	Spectroscopie
NO_2	**1,257***	1,133		1,268 (a)
PO_2^-		1,475		
$As\ O_2^-$	1,866			
$Sb\ O_2$	1,943	**1,784**		
PS_2	1,989	**1,872**		
O_3	**1,260**	1,116	1,26 + 0,02 (b)	1,26 (b')
OS_2	1,499	1,450		
SO_2	1,505	**1,435**	1,433 (c) 1,43 (c)	1,432 (c') 1,433 (c')
$Se\ O_2$	1,706	**1,577**	1,61 ± 0,03 (d)	1,61 (d')
$Te\ O_2$	1,879	1,879	1,789	1,81 (e)
S_3	1,939	1,838		
$Se\ S_2$	2,047	**2,000**		
$Te\ S_2$	2,266	2,160		
$CO_3^{=}$	1,263		(1,27 pour l'ion HCO_3^-) (f)	
$Cl\ O_2^+$	1,539	**1,427**	(1,49 pour $Cl\ O_2$) (g)	

* La valeur en caractères gras est celle de la structure probable.

(a) A. LANGSETH et E. WALLES. — *Z. Phys. Chem.* (1934), B 27, 209. Fréquence de ces auteurs et angle indiqué par L. PAULING = 125° 16'. La constante de force est obtenue par la méthode de GLOCKLER et TUNG (mém. I).

(b) W. SHAND et R. SPURR. — *J. Am. Chem. Soc.* (1943), **65**, 178.

(*) Les distances interatomiques choisies sont celles de SHOMAKER [15] et STEVENSON d'une part, GORDY [6] d'autre part.

(b') G. GLOCKLER et G. MATLACK. — *J. Chem. Phys.* (1946), **14**, 531. En accord avec le choix des fréquences fondamentales dû à PENNEY et SUTHERLAND, *Proc. Roy. Soc.* (1936), **A 156** 5, 654.

(b') Application de la méthode de GLOCKLER et TUNG aux assignations de fréquences les plus récentes dues à R. M. BADGER et K. WILSON, *J. Chem. Phys.* (1948), **16**, 741. *Remarque.* — W. EBERHARDT et W. SHAND. — *J. Chem. Phys.* (1946), **14**, 525, tout en confirmant V_1 = 1.043 — V_2 = 710, n'affirment rien sur V_3.

(c) V. SHOMAKER et D. P. STEVENSON. — *J. Am. Chem. Soc.* (1940), **62**, 1270.

(c') L. PAULING et L. O. BROCKWAY. — *J. Am. Chem. Soc.* (1935), **57**, 2684.

(c') G. GRABLE et W. SMITH. — (Ondes ultra-courtes). *J. Chem. Phys.* (1951), **19**, 502.

(c') DAYLEY GOLD et WILSON. — *Phys. Rev.* (1947), **72**, 871, cité par GRABLE.

(d) K. J. PALMER et N. E. ELLIOTT. — *J. Am. Chem. Soc.* (1938), **69**, 1309.

Remarque. — Pour des cristaux J. D. CULLOUGH, *J. Am. Chem. Soc.* (1937), **59**, 789, a trouvé 1,78 et 1,73 (1,78 pour l'oxygène lié).

(d') Fréquence indiquée par J. DUSCHENE et B. ROSEN. — *J. Chem. Phys.* (1947), **15**, 631. On a pris = 120° et on a appliqué la méthode de GLOCKLER et TUNG.

(e) Application à la seule fréquence existante V_1 citée par ROSEN et DUSCHENE de la loi harmonique :

$$ke = 5{,}863\ 10^{-2}\ \mu w^2$$

et de la règle de BADGER.

(f) W. ZACHARIASEN. — *J. Am. Chem. Soc.* (1940), **62**, 1011.

(g) K. DUNTZ et H. HEDBERG. — *J. Am. Chem. Soc.* (1950), **72**, 3108.

La comparaison des distances interatomiques calculées et observées montre que les molécules telles que NO_2^- et O_3 sont du type I, alors que SO_2, $Se\ O_2$, $Te\ O_2$ sont du type II. Ceci conduit à partager les isostères à dix-huit électrons périphériques en deux catégories.

1) Les molécules dont l'atome central appartient à la première ligne de la classification.

2) Les molécules dont l'atome central appartient aux autres lignes.

Il faut penser que $CO_2^=$, $O\ S_2$, etc.., s'ils existaient, devraient avoir la structure I et, PO_2^-, S_3, $Se\ S_2$... $Cl\ O_2^+$, la structure II.

Le tracé de la figure 3, distances interatomiques, en fonction de $E_A - E_B$ est à rapprocher du tracé de la figure 4 du précédent mémoire.

2. Energies de liaison. Energie de dissociation D de la réaction AB — A → AB + A. Energie de dissociation due à la rupture des liaisons dues aux électrons mobiles.

Comme dans le premier mémoire, on utilise la relation :

$$E = p\ E_2 + (1 - p)\ E_1$$

Rappelons, cependant, à la suite de Gordy (7), que cette relation ne peut donner des résultats d'une grande précision parce que « les énergies de *liaisons identiques* dans *différentes molécules* ne sont pas égales du fait de l'environnement ».

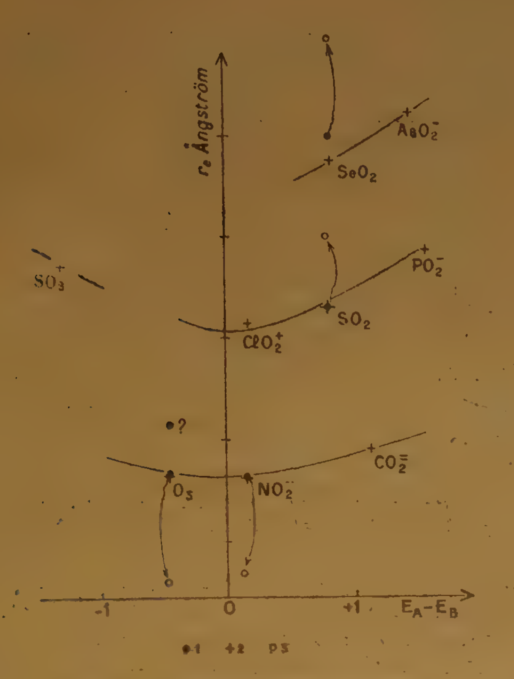


Fig. 3. — Distances interatomiques.
● Expérience.
+ Calculé modèle adopté.
○ Calculé modèle rejeté.

Il est d'ailleurs difficile de faire une étude complète comme on l'a fait pour Re, car les énergies E_1 et E_2 sont souvent variables d'un auteur à l'autre.

On peut, tout au plus, étudier quelques cas typiques, quitte à y raccrocher ensuite les autres composés.

Pour l'ozone, avec $E_1 = 34{,}1$ (eau oxygénée), $E_2 = 96$ (Pauling, Sutton), avec $p = 0{,}698$ (structure I), on trouve $E_{calc.} = 77$ Kcal./mole que l'on doit comparer à $E = 71{,}4$ exp. thermochimique (*).

De toute façon, en dehors de toute considération théorique :

$$E_{H_2O_2} < E_{O_3} < E_{O_2}$$

donc, la liaison de O_3 est certainement inférieure à une liaison double, ce qui confirme une structure du type I.

(*) Tous les résultats de thermochimie sont calculés à partir des chaleurs standard de formation provenant de Bichowsky et Rossini, *Thermochemistry of Chemical Substances* (Rhenold).

Pour l'ion nitrite, il est difficile de faire un calcul thermochimique convenable de l'énergie de rupture des liaisons N — O (N — $O^{-\frac{1}{2}}$, plus exactement).

La relation de Coulson-Gordy pour $E_1 = 61$, $E_2 = 108$ (Syrkin) avec $p = 0{,}707$ donne : $E_{calc.} = 94{,}2$ Kcal./mole.

On peut penser que cette valeur de E doit être inférieure à $E_{NO_2^-}$, car NO_2, dont les distances interatomiques sont plus courtes, se présente comme intermédiaire de NO_2^- et NO_2^+.

On trouve, par voie thermochimique : $E_{NO_2} = 97{,}3$. Donc, puisque $E_{NO_2^-} < E_{NO_2}$, on est sûr que NO_2^- est du type I.

Enfin, *pour l'anhydride sulfureux*, si l'on admet que $E_{1\,(SO)} = 72{,}4$ [Sutton (19)] et que SO_2 essentiellement de structure S = O $^3\Sigma^-$ et se dissociant en S et O normaux, est représentatif d'une double liaison pure avec $E_{S=O} = E_2 = 118{,}2$ (Martin dans Bichowsky et Rossini), on calcule $E_{calc.} = 134{,}5$.

Les données thermochimiques conduisent à $E_{exp.} = 127{,}3$. Etant donné, de toute façon, que :

$$E_{SO_3} < E_{SO} < E_{SO_2}$$

il y a de fortes chances pour que SO_2 présente une liaison plus forte que double.

On voit que, dans ces trois cas, le choix des structures apparu dans l'étude des distances interatomiques est confirmé. On peut en chercher de nouvelles preuves par l'étude des constantes de force de vibration.

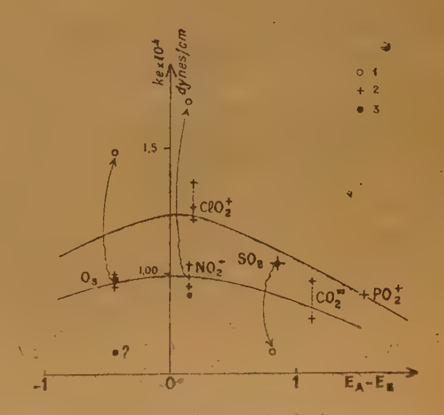


Fig. 4. — Constante de force.
● Calculé à partir des données spectrales.
+ Calculé pour les modèles adoptés.
○ Calculé pour les modèles non adoptés.

3. Constantes de force de vibration.

(On utilise les mêmes relations que dans le premier mémoire.)

D'une part, les relations de BADGER (1) et GORDY (7) servent à calculer les *ke* à partir des paramètres de structure. D'autre part, les méthodes de GLOCKLER et TUNG (5), lorsque les données spectrales sont complètes et la loi des vibrations harmoniques, dans le cas contraire, sont utilisées pour calculer les *ke* exp.

On indique, par ailleurs, quelques *ke* dus à d'autres auteurs. On a jugé utile de calculer quelques *ke* inconnus.

Le tableau suivant et la figure 4 donnent les résultats obtenus :

TABLEAU III

Constantes de forces de vibrations

Comp.	*ke* spectre	Structure I *ke* BADGER	Structure I *ke* GORDY	Structure II *ke* BADGER	Structure II *ke* GORDY	*ke* divers
NO_2	0,912 (a)	0,954	1,075	2,04	1,705	
PO_2						
O_3	0,988 (b)	0,954	0,945	2,04	1,49	au max. 0,691(b")
	(0,687)(b')					
OS_2		0,70	0,66			
SO_2	1,042 (c)	0,685	0,688	1,04	1,05	1,0 (c')
SeO_2	0,758 (d)					0,8 (d')
TeO_2	0,512 (e)					
$CO_3^{=}$		0,970	0,807			
ClO_2^{+}				1,27	1,22 (1,37)	

(a) Fréquences de A. LANGSETH et E. WALLES (*loc. cit.*).
(b) G. GLOCKLER et C. MATLACK (*loc. cit.*).
(b') Fréquences de WILSON et BADGER (*loc. cit.*).
(b") M. J. KLEIN, F. F. CLEVELAND et A. G. MEISTER. — *J. Chem. Phys.* (1951), **19**, 1068, fréquence de BADGER et WILSON.
(c) G. GLOCKLER et J. Y. TUNG (*loc. cit.*).
(c') Indiqués par C. A. COULSON, J. DUSCHENE et C. MANNEBACK. — *Mémorial V. Henri.*
(d) Fréquences de DUSCHENE et ROSEN. — *J. Chem. Phys.* (1947), **15**, 631.
(d') Indiqués par C. A. COULSON, J. DUSCHENE et C. MANNEBACK
(e) Fréquences V_1 de J. DUSCHENE et B. ROSEN et loi des vibrations harmoniques.

⁂

Il ne semble y avoir eu de difficultés dans l'attribution des valeurs des fréquences fondamentales que dans le cas de l'ozone. Quoique les plus récentes déterminations soient celles de WILSON et BADGER, on doit constater qu'il y a accord constant entre les fréquences de PENNEY et SUTHERLAND, les *ke* observés et calculés, les distances interatomiques et même (voir GLOCKLER et MATLACK) les énergies de liaison. Remarquons, cependant, que le modèle qui rendrait compte des fréquences de BADGER et WILSON ne doit pas être très éloigné de celui qu'ont proposé R. S. MULLIKEN (12) et SUTTON (19).

Remarque.

Comme dans le premier mémoire, les paramètres *Cij* et *Dij* de la règle de BADGER ont été utilisés tels quels, dans le cas des composés dont les atomes A et B appartiennent à la première ligne de la classification. Par contre, la droite que préconise cet auteur (1) pour les couples SO, PN et CS (donc aussi bien PO) n'est qu'une droite moyenne. Il se fait qu'elle correspond justement aux différents états de la molécule diatomique PO (20). Pour OS_2 et SO_2, par contre, et en accord avec la droite tracée par cet auteur (p. 713, fig. 2), on doit préférer *Dij* = 0.90 à *Dij* = 0.94 (toujours en accord avec les tables de constantes). Pour ClO_2^+, le calcul a été fait par application de la règle simple de BADGER, le résultat est donc à modifier en utilisant les données spectrales de O Cl.

La règle de GORDY est applicable correctement à NO_2^-, mais, pour O_3, on doit tenir compte de la conclusion étonnante à laquelle cet auteur aboutit (ordre de liaison N = 1,4) pour O_2 au lieu de 2. Nous avons donc modifié, en conséquence, sa constante 1,67 pour arriver à un résultat plus normal. De même, pour la molécule diatomique SO où GORDY trouve N_{SO} = 1,7 au lieu de 2 (*).

Enfin, encore une fois, on s'est contenté d'appliquer la règle telle quelle pour ClO_2^+. Il est probable que le *ke* réel doit être inférieur dans ce cas, comme dans les autres, aux *ke* des deux règles brutes.

Observons que pour :

NO_2^- on a : $ke_{NO_2^-} < ke_{NO_2} < ke_{NO_2^+}$

O_3 on a : $ke_{H_2O_2} < ke_{O_3} < ke_{O_2}$

mais que :

$ke_{SO_3} < ke_{SO} < ke_{SO_2}$

On aurait les mêmes résultats pour SeO_2 et TeO_2.

4. Moment dipolaire.

On est malheureusement plus pauvre dans ce domaine que dans les précédents. Seuls SO_2 et O_3 ont été étudiés (19).

Pour SO_2 μ = 1,61 D ; O_3 μ = 0,49 D, enfin, par analogie avec NO_2^-, on a pour NO_2 de Ar-NO_2 μ = 2,5 D. Encore doit-on signaler que O_3 n'a fait l'objet, à notre connaissance, que d'une seule détermination.

(*) Nous ne pensons pas que les écritures de PAULING : O ⩶ O et S ⩶ O peuvent amener une telle modification de l'ordre de liaison.

L'application des lois les plus simples donne, en choisissant : $\alpha = 120°$:

pour SO_3 : $4{,}77 \times 1{,}43 \times 0{,}284 = 1{,}93$ D.
O_3 (I) : $4{,}77 \times 1{,}26 \times 0{,}424 = 2{,}55$ D.
O_3 (II) : $4{,}77 \times 1{,}12 \times 0{,}028 = 0{,}15$ D.

Le résultat n'est pas trop mauvais dans le cas de SO_3. Il est radicalement faux pour les deux structures de O_3.

Il est probable qu'une contribution de « dipôle homopolaire » ([14]) c'est-à-dire du dipôle dû à une certaine concentration électronique *entre* les noyaux, doit amener à un résultat convenable pour SO_3. Reste le cas de O_3.

SUTTON l'a expliqué en choisissant pour structures résonnantes :

$\overset{+}{O}$ (O= , —O⁻) ; ⁻O—$\overset{+}{O}$=O, ; O=O O, ; O O=O

et a basé cette hypothèse sur le fait que $O_3 + O \rightarrow O_3 + 14{,}6$ Kcal., alors que $NO + O \rightarrow NO_2 + 68$ Kcal.

Ces chiffres englobent en même temps la réorganisation des molécules et ne peuvent donc être comparés à nos énergies de liaisons pures. Il est difficile de conclure.

Remarquons enfin que, rejetant toute interprétation simple, et nous y sommes enclins (voir R. S. MULLIKEN ([13]) pour HCl), il nous reste le droit d'utiliser la plus grossière des règles, celle de MALONE ([11]) qui admet la proportionnalité de μ et de la différence d'électronégativité.

La règle de MALONE (*) : $\mu \times 10^{18} = E_A - E_B$ pour une liaison donne :

Pour SO_2 : $= 0{,}85 \times N \# 0{,}85 \times 2{,}35 - 2$ D.
Pour O_3 : $= 0{,}44 \times N \# 0{,}44 \times 1{,}7 = 0{,}75$ D.

L'accord des ordres de grandeur est inespéré si l'on veut bien se référer au peu de foi qu'accordent à cette règle de nombreux auteurs.

(*) En faisant une correction pour l'ordre de liaison car la règle de MALONE n'a été appliquée qu'à des liaisons simples.

TABLEAU IV

Molécule	Charges	Structure	Données
OS_2	0,153 — 0,305 0,153	S $\overset{0,612}{—}$ O — S	$l = 0{,}085$; $re = 1{,}50$ Å ; $ke = 0{,}70$
O_3	— 0,424 + 0,848	O $\overset{0,698}{—}$ O — O	$l = 0{,}09$; $re = 1{,}260$; $ke = 0{,}950$; $E = 71{,}4$ kcal./mole
NO_2	0,522 + 0,044	O $\overset{0,707}{—}$ N — O	$l = 0{,}000$; $re = 1{,}257$; $ke = 0{,}950$; $E \simeq 99$
CO_2	— 0,790 — 0,420	O $\overset{0,677}{—}$ C — O	$l = 0{,}020$; $re = 1{,}263$; $ke = 0{,}890$
ClO_2^+	— 0,064 H,128	O $\overset{1,406}{—}$ Cl — O	$l = 0{,}006$
SO_2	— 0,284 + 0,568	O $\overset{1,353}{—}$ S — O	$l = 0{,}061$; $re = 1{,}43$; $ke = 1{,}04$
PO_2	— 0,488 — 0,024	O $\overset{1,234}{—}$ P — O	$l = 0{,}180$
SeS_2	+ 0,038 — 0,076	S $\overset{1,412}{—}$ Se — S	$l = 0{,}002$
SeO_2	— 0,804 + 0,608	O $\overset{1,348}{—}$ Se — O	$l = 0{,}061$
AsO_2^-	— 0,456 — 0,088	O $\overset{1,260}{—}$ As — O	$l = 0{,}151$
TeS_2	— 0,068 + 0,136	S $\overset{1,409}{—}$ Te — S	$l = 0{,}005$
TeO_2	— 0,296 + 0,592	O $\overset{1,350}{—}$ Te — O	$l = 0{,}064$

REPRÉSENTATION DES ISOSTÈRES TRIATOMIQUES SYMÉTRIQUES A DIX-HUIT ÉLECTRONS.

Le tableau IV donne un résumé des propriétés des molécules et ions qui viennent d'être étudiées. Au-dessus de chaque atome, est indiquée sa charge totale déduite du calcul de sa charge en électrons mobiles ; au-dessus des liaisons est indiqué son ordre de liaison mobile puis, en dessous, successivement, la valence libre, la distance interatomique d'équilibre, l'énergie totale et l'énergie due aux électrons mobiles.

Avant de passer à une interprétation générale des faits qui ont été rencontrés, discutons, avec plus de détails les structures admises pour : NO_2^-, O_3 et SO_2.

Pour NO_2, il ne semble pas qu'il y ait de discussion possible sur le schéma proposé qui correspond très bien au schéma mésomère classique (NO_2^-, $O = N\overline{O}$, $\overline{O} - N = O$). L'accord entre données expérimentales et calculs théoriques est excellent. On peut cependant ajouter une autre raison qui tend à confirmer cette écriture. C. A. COULSON, J. DUSCHENE et C. MANNEBACK ([3]) en particulier, ont discuté l'interprétation des termes en croix des potentiels de vibration. En gros, on peut dire que (dans le vocabulaire de mésomérie), l'existence d'un terme f_{12} (f_{12} = C 4) dans la nomenclature de GLOCKLER et TUNG ([5]) *positif* et *important* rend compte des effets de résonance.

Or, pour NO_2^-, C 4 = 0,33 que l'on doit comparer avec C 4 (NO_2) $\simeq$ 1 ; C 4 (CO_2) $\simeq$ 0,1 ; (C 4 (H_2O) $\simeq$ 0,01. La résonance dans NO_2^- est donc importante.

Pour l'ozone, les divers résultats expérimentaux et théoriques tendent à confirmer une structure voisine de $O = \overset{+}{O} - \overset{-}{O}$. Cependant, il faut signaler que les nouvelles données spectrales de WILSON et BADGER ([8]) sont en demi-contradiction avec les données de distance interatomiques de SHAND et SPURR. Il peut sembler intéressant de chercher une image moléculaire rendant compte à la fois de ces données spectrales et du moment dipolaire « anormalement faible ».

Un examen de diverses hypothèses ne semble laisser qu'une solution. Il y aurait reconcentration des électrons du *squelette* autour de l'atome central. Ceci est inadmissible dans le cas du schéma I *b*. Mais, *a priori*, il se pourrait très bien que la répartition déjà indiquée pour les orbitales 1 b_1^2 et 4 a_1^2 soit en réalité assez proche de :

	A	B	A
1 b_1^2	1/4	1,5	1/4
4 a_1^2	1/4	1,5	1/4

et ceci conduirait, en diminuant la polarité, à une diminution du moment calculé, à une augmentation de *re* et une diminution de *ke*.

Il est cependant impossible de conclure sans une étude approfondie.

Remarquons, toutefois, que le terme en croix C 1 des spectres de PENNEY et SUTHERLAND (— 0,1 d'après GLOCKLER et MATLACK) ([4]) semble trop faible alors que celui que nous avons calculé pour les raies de BADGER et WILSON, voisin de 0,3 conduit à admettre pour O_3 le type de résonance de NO_2.

Le tableau résumé suivant permet de placer O_3 par rapport aux images standard I et II.

	O_3 reel.	$O = \overset{+}{O} - \overset{-}{O}$	$O = O = O$
re	de 1,26 à 1,32	1,26	1,12
ke	de 0,1 à 1	0,95	de 1,5 à 2
E	71,4	77	supérieur à 100
p	de 1,5 à 1,707	1,707	2,413

Pour SO_2, par contre, l'accord est inespéré entre notre structure (II) et les études expérimentales. L'étude de C 4 confirme ce point de vue puisque, d'après les calculs de GLOCKLER et TUNG C 4 (SO_2) = 0,0479 à comparer avec C 4 (C S_2) = 0,0598 et C 4 (CO_2) = 0,1052.

Il existe cependant une difficulté dans l'interprétation du schéma II.

Pour avoir le nombre d'orbitales moléculaires nécessaires à la construction des fonctions, on est amené à combiner les orbitales atomiques *py* et *pz* de l'oxygène avec le *pz* du soufre et une nouvelle orbitale.

Il se produit que, jusqu'à ce jour, plusieurs auteurs sont arrivés à rendre compte des propriétés de l'atome de soufre en faisant jouer les orbitales atomiques 3 dxz et 3 dyz ($m = \pm 1$).

C'est ce que proposent G. D. KIMBALL ([9]) pour SO_2 et H. G. LONGUET-HIGGINS ([10]) pour rendre compte de la structure « benzénique » du thiophène.

Ceci conduirait à des liaisons doubles *localisées*. Cependant, pour SO_2, nous avons calculé que cela conduisait à *re* = 1,50 (au lieu de 1,43) ainsi qu'à une polarité et une énergie de liaison trop faibles. C'est pour cela que nous pensons, dans le cas particulier de SO_2, à l'intervention de l'orbitale atomique *dz* ($m = 0$).

Les conclusions sont les mêmes pour Se O_2 et sont encore vraisemblables pour Te O_2.

ESSAI D'ÉCRITURE CLASSIQUE DES STRUCTURES.

Cherchons maintenant ce que représentent ces formules d'orbitales moléculaires lorsqu'on les trans-

pose en formules de mésomérie plus lisibles du point de vue chimie classique.

Rappelons que CO_2 avec un ordre de liaison voisin de 1,414, suivant PAULING, admet la résonance mésomère :

$$\overset{+}{O} \equiv C - O \; ; \; \overset{-}{O} - C \equiv \overset{+}{O} \; ;$$

$$O = C = O \; ; \; O = \overset{+}{C} - \overset{-}{O} \; ; \; \overset{-}{O} - \overset{+}{C} = O \qquad (*)$$

On est conduit aux trois formules suivantes pour O_3, NO_2^- et SO_2 :

$$O_3 \quad O = \overset{+}{O} - \overset{-}{O}, \; \overset{-}{O} - \overset{+}{O} = O \; (O = O \; O, \; O \; O = O)$$

$$NO_2^- \quad \overset{-}{O} - N = O, \; O = N - \overset{-}{O}$$

$$SO_2 \quad \overset{+}{O} \equiv S \rightarrow \overset{-}{O} \; ; \; \overset{-}{O} - S \equiv \overset{+}{O} \; ; \; O = S = O \; ;$$

$$O = \overset{+}{S} - \overset{-}{O} \; ; \; \overset{-}{O} - \overset{+}{S} = O$$

Remarquons l'analogie de cette dernière écriture avec celle de CO_2 et CS_2 (ce qu'indiquait d'ailleurs le terme en croix C 4).

On constate que la règle de l'octet de valence proposée par LEWIS est satisfaite pour les deux premiers, mais que pour SO_2, il y a un decet d'électrons autour du soufre et ce decet semble dû à l'occupation par les électrons d'une orbitale et de cet atome S.

Par analogie, on peut penser que les isostères de NO_2^- dont l'atome central appartient à la première période de la classification obéissent à la règle de l'octet et que, par contre, les isostères de SO_2 dont l'atome central appartient aux périodes suivantes obéissent à une règle du decet. C'est ainsi que :

PO_2^- s'il existe, devrait s'écrire :

$$O = \overset{-}{P} = O \; ; \; \overset{+}{O} \equiv \overset{-}{P} - \overset{-}{O} \; ; \; \overset{-}{O} - \overset{-}{P} \equiv \overset{+}{O} \; ;$$

$$O = P - \overset{-}{O} \; ; \; \overset{-}{O} - P = O$$

La règle du decet (ou tout autre qui y ressemble), est-elle justifiée à l'heure actuelle ?

Signalons qu'au cours des dix dernières années, la règle de l'octet a été souvent mise en échec. Mais il faut remonter plus loin pour retrouver une théorie qui équilibre celle de LEWIS.

En 1928, F. LONDON [9] a cherché pourquoi des composés tels que $P\,Cl_5$, SF_6, $CoCl_6^{---}$ n'obéissaient pas à la règle de l'octet. Sa théorie est très clairement exposée dans O. K. RICE, *The Electronic Structure and Chemical Bending*, p. 154.

Depuis, PAULING, *The Nature of the Chemical Bond* (p. 211, a été amené à révoquer en doute la règle de l'octet pour $SO_4^{=}$, par exemple.

R. S. MULLIKEN [12] (p. 211), à propos de $Cl\,O_2$ et SO_2, pense lui aussi, à une intervention des couches *d*. Enfin, SUTTON [19] et col. ont cherché à en fournir une preuve expérimentale.

Cependant, d'après K. PITZER [16], l'influence des couches internes permet d'expliquer l'extraordinaire raccourcissement des liaisons à partir de la seconde période et il conclut :

« Quoique les couches 3 *d* jouent un rôle dans la structure des états *p* et sp^3 dès la seconde ligne, il apparaît qu'elles n'apportent rien en tant que liaisons supplémentaires ».

Nous pensons que le présent travail ne laisse que peu de doutes sur la réalité du schéma que nous avons proposé pour SO_2 et *ses isostères de la seconde ligne (et suivantes)*. L'accord obtenu est, semble-t-il, suffisant. Il y aurait donc un decet d'électrons autour de l'atome S. Cependant, ceci n'a rien de généralisable à d'autres types de molécules.

L'étude des propriétés chimiques des isostères à huit électrons va maintenant amener à quelques autres conclusions.

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES ET RÉACTIVITÉ.

Dans le premier mémoire, on avait fait usage des propriétés caractéristiques des molécules et ions telles qu'elles sont comprises par les organiciens [17]. L'expérience plus profonde que nous possédons maintenant amène à corriger ces conceptions dans le cadre de la chimie inorganique.

Pour expliquer la polymérisabilité, par exemple, il avait été fait appel à la « valence libre » $N = p$ max. — p, où p se référait uniquement aux électrons π. Nous sommes, cette fois, en présence de faits nouveaux.

Il semble que les corps sont de plus en plus instables lorsque $E_A - E_B$ décroît en valeur algébrique. C'est ce qui avait été trouvé pour N_3^-. C'est ce qui se retrouve maintenant pour O_3 qui, présentant la même différence *négative* des électronégativités, doit avoir à peu près la même instabilité. Quant à $O\,S_2$ ($\Delta E = -1{,}52$), il serait le plus instable de tous les composés étudiés ici.

La stabilité croîtrait donc avec ΔE.

Pour $\Delta E \simeq 0$, on serait dans une zone de composés stables monomères. On avait trouvé dans cette

(*) Il est nécessaire d'écrire ces trois dernières structures au lieu de les confondre en une seule comme le fait Lè PAULING dans la suite de son raisonnement. C'est le seul moyen en mésomérie de faire apparaître la polarité $\overset{+}{C} - \overset{-}{O}$ que nous avons indiqué dans notre précédent mémoire et qui a été confirmée ***en signe*** et ***en valeur absolue*** par MULLIGAN (*J. Chem. Phys.*, 1951), utilisant une méthode L.C.A.O. complète.

région CS_2, NO_2^+, SiS_2, CO_2, on y trouve maintenant SeS_2, TeS_2, PS_2^-, SO_2, SeO_2, TeO_2, NO_2^-.

Enfin, lorsque ΔE est supérieur à 1, on arriverait dans une zone où les molécules sont, soit polymérisables, soit incomplètes. C'était le cas de BO_2^-, SiO_2 et AlO_2^-, c'est maintenant celui de AsO_2^-, PO_2^-, SbO_2^-.

On voit ici, en particulier, la différence qui existe entre ces derniers composés et NO_2^-.

Ceci ne correspond plus du tout à la courbe des l_π que nous appellerons dorénavant « indice de valence libre de type organique ou secondaire » par opposition avec une « valence libre minérale ou primaire » qui, elle, croîtrait avec la différence d'électronégativité vraie entre les atomes périphériques et l'atome central.

Remarquons maintenant que le caractère incomplet des composés pour lesquels ΔE est supérieur à 1 *n'est pas lié forcément à une tendance de leurs doubles liaisons à s'ouvrir.*

Rappelons que pour BO_2^- ce caractère était dû à l'existence d'un degré de valence libre (orbitale σ libre).

Etudions, pour éclaircir ce problème, l'addition d'une molécule d'eau à : CO_2, SO_2 et PO_2^-.

Pour CO_2, il ne semble pas qu'il y ait d'autre solution que « l'ouverture d'une double liaison ».

O = C = O + HO — H → O = C — O / HO H → O = C(OH)(OH) (plan) *Acide carbonique* (8 électrons)

Mais pour SO_2, on peut avoir, soit :

O = S = O + HO — H → O = S — O / HO H → O = S̈(OH)(OH) (pyramidal) ***Acide sulfureux*** **(10 électrons)**

soit addition de l'eau sur l'atome de soufre :

H—HO + :S(O)(O) → H, HO, S, O, O → H—S(O)(O)—HO ***Acide sulfonique*** **(12 électrons)**

Et enfin, pour PO_2^-, soit :

[O = P = O]⁻ + HO — H → O = P(OH)(OH) (10 électrons) → ⁻O — P(OH)(OH) (8 électrons) *Ion phosphoreux*

soit :

H—HO + [P(O⁻)(O)] → → H, HO, P, O, O (12 électrons) → H—P(O̅)(O)—HO (10 électrons) *Ion phosphorique*

L'ouverture d'une liaison ne serait donc pas obligatoire.

Si l'on accepte l'idée que le soufre donne des composés aussi stables avec dix électrons périphériques que le carbone avec huit, on conclut à des stabilités comparables pour l'acide carbonique et pour l'acide sulfureux. Si l'on admet que le phosphore est plus stable avec dix électrons que huit, on doit conclure que l'ion phosphoreux doit être moins stable que les deux précédents.

Comparons maintenant les stabilités respectives des acides sulfureux et sulfoniques. Admettant une

couche optimum de dix électrons autour de S, on conclut à une stabilité plus grande pour les sulfites que pour les sulfonates.

Voigt [21] a rappelé que les réactions d'isomérisation :

$$\text{sulfites} \underset{(2)}{\overset{(1)}{\rightleftharpoons}} \text{sulfonates}$$

se font dans le sens (2).

Comparons enfin l'ion phosphoreux et l'ion phosphorique. Encore une fois si la couche optimum autour de P est dix électrons, les phosphonates devraient être plus stables que les ions phosphoreux.

Voigt [21] a rappelé que les réactions d'isomérisation :

$$\text{phosphites} \underset{(2)}{\overset{(1)}{\rightleftharpoons}} \text{phosphonates}$$

se font dans le sens (1).

En résumé, on a donc trouvé que les atomes centraux de la première ligne de la classification s'entourent plutôt de huit électrons, ceux de la seconde de dix.

La règle de l'octet n'est pas absolue. Ce n'est pas une raison pour la remplacer par une règle du decet d'usage encore plus limité. Si l'on descend vers la droite dans la classification, il est probable que l'on arrivera à une « règle du duodecet » qui, d'ailleurs, a commencé de jouer dans le cas de l'acide sulfonique. Il faut être d'autant moins absolu que la règle du decet n'est pas toujours exacte, même pour la seconde ligne. C'est ainsi que dans SH_2, S est entouré de huit électrons et n'a pas tendance à former SH_4.

Il faudra donc une nouvelle « fonction valence » qui dépende de la fonction relative des atomes étudiés dans la classification, de leur différence d'électronégativité vraie, du nombre des électrons entrant en jeu autour de l'atome central, etc...

Reste à savoir si l'amorce de loi sur les ΔE qui a été énoncée au début de ce paragraphe se conformera ultérieurement.

CONCLUSION

En résumé, une étude L.C.A.O. des isostères triatomiques symétriques angulaires à dix-huit électrons périphériques, a conduit à assigner des structures très différentes aux isostères tels que NO_2^- d'une part, et tels que SO_2 d'autre part. La comparaison des propriétés calculées et mesurées expérimentalement a appuyé ce point de vue.

On a ensuite tenté d'expliquer complètement les structures particulières de O_3, NO_2^- et SO_2.

Enfin, on a cherché à donner une image nouvelle de la réactivité de ces molécules.

Les conclusions tirées de la première partie de cette étude sont évidemment beaucoup plus sûres que les tentatives d'explication de la réactivité qui sont exposées dans la dernière.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Badger (R. M.). — *J. Chem. Phys.* (1935), **5**, 710.
(2) Badger (R. M.) et Wilson. — *J. Chem. Phys.* (1948), **16**, 741.
(3) Coulson (C. A.), Duschene (J.) et Mannebach (C.). — P. 33, *Contribution à l'étude de la structure moléculaire* (Liége).
(4) Glockler (G.) et Matlack (J.). — *J. Chem. Phys.* (1946), **14**, 531.
(5) Glockler (G.) et Tung (Y.). — *J. Chem. Phys.* (1945), **13**, 383.
(6) Gordy (W.). — *J. Chem. Phys.* (1947), **15**, 81 et (1947), **15**, 305.
(7) Gordy (W.). — *J. Chem. Phys.* (1946), **14**, 305.
(8) Kimball (F.). — *J. Chem. Phys.* (1940), **8**, 188.
(9) London (F.). — *Z. Physik* (1928), **46**, 455.
(10) Longuet Higgins (H. G.). — *Trans. Farad. Soc.* (1949), **45**, 173.
(11) Malone (J. G.). — *J. Chem. Phys.* (1933), **1**, 197.
(12) Mulliken (R. S.). — *Rev. of Mod. Phys.* (1942), **14**, 204.
(13) Mulliken (R. S.). *J. Chimie Physique* (1949), **46**, 497.
(14) Mulliken (R. S.). — *J. Chem. Phys.* (1935), **3**, 573.
(15) Mulliken (R. S.). — *J. Chem. Phys.*
(16) Pitzer (K. S.). — *J. Am. Chem. Soc.* (1948), **70**, 2140.
(17) Pullmann (B. et A.). — *Les théories électroniques de la Chimie organique* (Masson, 1952).
(18) Stomaker (V.) et Stevenson (D. P.). — *J. Am. Chem. Soc.* (1941).
(19) Sutton. — *J. Chem. Soc.* (1943), 146.
(20) *Tables des constantes* (molécules diatomiques), (Hermann, 1936.)
(21) Voigt (D.). — *Thèse*, Paris (1949).

AU SUJET DE QUELQUES QUANTITÉS DÉPENDANTES DE LA SYMÉTRIE CRISTALLINE DES MÉTAUX

par G. BONFIGLIOLI, A. FERRO (*) et G. MONTALENTI
Istituto Elettrotecnico Nazionale, Turin (Italie)

Manuscrit reçu le 17-10-52

SOMMAIRE

En utilisant les résultats d'un travail précédent, les auteurs montrent que les quantités suivantes : λT_M ; $d^3/\chi T_M$; $\chi.\Lambda/d^3$; $\chi/\lambda d^3$; Λ/T_M ; $\lambda.\Lambda$ sont, avec une bonne approximation, des constantes pour tous les métaux de même symétrie cristalline (λ = coefficient de dilatation thermique linéaire ; χ = compressibilité isotherme ; d = diamètre atomique ; T_M = température absolue de fusion ; Λ = chaleur de formation par atome-gramme).

Dans un travail précédent (1), (auquel on renvoie le lecteur), les auteurs ont exposé une théorie thermocinétique simple de la fusion des métaux. Ils se servirent, comme modèle du métal polycristallin quasi-isotrope, d'un ensemble d'oscillateurs anharmoniques égaux obéissant à la loi de mouvement :

$$m\ddot{x} + \alpha x - \beta x^2 = 0 \qquad (1)$$

où les constantes α et β sont liées à la compressibilité isotherme χ, au coefficient de dilatation thermique linéaire λ et au diamètre atomique cristallographique d, par les relations :

$$\alpha = \frac{d}{\chi} \qquad (2)$$

$$\beta = \frac{\lambda d^3}{k\chi^2} \qquad (3)$$

(voir travail cité (1) ; notamment en ce qui concerne la supposition de la constance de λ, χ avec la température et l'effet à attendre de ces approximations). L'expression de la température de fusion déduite dans le travail (1) est :

$$T_m = \frac{1}{\sigma}\,\frac{1}{13{,}33}\,\frac{k\chi}{\lambda^2 d^3} \qquad (4)$$

où k est la constante de BOLTZMANN ; σ une constante caractéristique de la symétrie du réseau, que la théorie ne permet pas d'évaluer et qui n'est autre chose que le rapport entre la valeur donnée par l'équation (1) et la température de fusion expérimentale de chaque métal.

Pour faciliter la compréhension des pages suivantes, observons, dès maintenant que dans le tableau II se trouvent les valeurs de σ (ainsi que celles des « invariants » que l'on établira) pour les métaux ne présentant pas de transformations polymorphiques, tandis que le tableau III se réfère aux métaux qui présentent de telles transformations. Les valeurs moyennes, ainsi que les écarts moyens des données des tableaux II et III par rapport à ces valeurs moyennes paraissent dans le tableau IV. On verra que les écarts moyens sont très forts pour les métaux qui changent de structure. Cela montre que les raisonnements que l'on expose ici ne doivent être considérés comme valables que pour les métaux non polymorphes. Les grandeurs relatives aux autres métaux ont été données dans le seul but de présenter au lecteur un tableau complet de l'état des choses.

Ces remarques étant faites, rappelons que, toujours dans le travail cité (1), on a montré que si l'on admet que la force de rappel :

$$f = -\alpha x + \beta x^2 \qquad (6)$$

est obtenue par développement en série d'une force de la forme usuelle :

$$= -\frac{A}{r^n} + \frac{B}{r^m} \qquad (7)$$

on peut transformer (4) en :

$$T_m = \frac{1}{3{,}33.\sigma}\,\frac{1}{(1+m+n)^2}\,\frac{d^3}{k\chi} \qquad (8)$$

où, en moyenne :

$$m + n = 6 \quad \text{pour les réseaux c.c.c.} \qquad (9)$$
$$m + n = 3{,}5 \quad \text{pour les réseaux c.f.c.}$$

La relation (8) peut être écrite :

$$\frac{d^3}{\chi T_m} = 3{,}33\,.k.\sigma.(1+m+n)^2 = c_1 \qquad (10)$$

(*) Laboratoire de la F.I.A.T., Turin.

(1) G. BONFIGLIOLI, A. FERRO et G. MONTALENTI. — *Sur la théorie de la fusion des métaux*, IIe Réunion Annuelle de la Soc. de Chimie Physique sur le « Changement de Phase », Paris, 1952, p. 348.

TABLEAU I

Métal	Symétries	λ degrés^{-1} $\times 10^6$ 20° C	χ cm²/dyne $\times 10^{12}$ 20° C	d cm. $\times 10^8$	Λ exp. cal./mole	Λ calc. cal./mole
Cs	c.c.c.	96.6	61	5.32	18.7	9.25
Rb	—	90.0	40	4.92	20.6	11.20
K	—	83.0	33	4.58	21.8	11.00
Na	—	72.0	15.8	3.72	26.2	12.65
Li	—	60.0	8.9	3.04	35.9	11.85
Fe	—	11.2	0.60	2.48	96.6	97.00
Ti	—	8.5	0.29	3.54	—	—
Mo	—	5.0	0.36	2.72	156	210
Ta	—	6.4	0.49	2.84	—	—
W	—	4.3	0.30	2.74	203	260
Cr	—	6.2	0.80	2.48	89.5	71.5
Tl	c.f.c.	30	2.30	3.42	43.8	65.5
Pb	—	28.8	2.30	3.48	47.2	68.5
Al	—	22.6	1.37	2.86	67.6	64.5
Ca	—	22.0	5.70	3.94	43.1	40.0
Ag	—	19.0	1.01	2.88	69.4	85.0
Au	—	14.4	0.54	2.88	90.7	166.0
Cu	—	16.4	0.75	2.56	81.7	86.0
Ni	—	12.7	0.54	2.48	98.6	106.0
Co	—	12.4	0.55	2.52	—	—
Pd	—	11.5	0.54	2.74	—	—
Pt	—	8.9	0.38	2.76	124.6	204.0
Rh	—	8.3	0.37	2.68	—	—
Cd	Hex.	31.0	2.25	2.94	27.0	42.5
Zn	—	30.0	1.72	2.68	31.4	43.0
Mg	—	25.0	3.00	3.20	36.6	41.0
Be	—	12.4	0.28	2.26	54	150
Mn	Cub. compl.	21	0.84	2.52	69.7	71.5
Sn	—	21.3	1.91	3.06	68.0	56.5
In	—	33.0	2.70	3.04	—	—
Bi	Trig.	13.3	2.97	3.10	47.8	38
Sb	—	11.0	2.70	3.12	54.4	42
As	—	4.7	4.50	2.70	31.0	26

Les données relatives à λ et χ ont été tirées de *Theory of the Prop. of Metals and Alloys*, MOTT and JONES. Oxford, Clarendon Press. (1936), p. 318, sauf pour les cas suivants : λ du Ca et Rh, de *Metals Handbook*, p. 20 (1948) ; χ du Tl, de *Reine Metalle*, A. E. VAN ARKEL, Springer (1939). — Les données relatives à Λ ont été tirées de *Landolt E.*, IIIc, p. 2711. — Les données relatives à d ont été tirées de C. BARRETT, *Structure of Metals*, p. 150, Mc Graw (1943).

où la constante c_1 doit avoir les valeurs :

$$c_1 = 2.2.10^{-14} \text{ pour les métaux c.f.c.}$$
$$c_1 = 1.2.10^{-14} \text{ pour les métaux c.c.c.} \quad \text{(unités C.G.S.)}$$

Voilà donc une première quantité qui est une sorte « d'invariant sensible à la symétrie ». La 5e colonne du tableau IV montre que l'expérience confirme l'équation (10).

Dans la 6e colonne du tableau II, on a encore donné, afin d'être complet, un autre « invariant » du même type, λT_m, qui est allongement % pour des températures variant du zéro absolu à la température de fusion, et que l'on avait déjà eu l'occasion de remarquer (2).

Dans le travail cité (1), on avait encore établi la relation :

$$\frac{1}{d}\,\frac{\alpha}{\beta} = \frac{2}{1+m+n} \tag{11}$$

(2) G. BONFIGLIOLI et G. MONTALENTI. — « On linear expansion coefficient and melting point of métals », *Journ. of Appl. Phys.*, 1951, **22**, 1089 ; voir aussi le travail cité (1) pour la théorie du phénomène.

Tableau II

Métal	Symétrie	T_M exp. °K	T_M calc. °K	σ	$\lambda\ T_M$ %	$\frac{d^3}{\chi\ T_M}\times 10^{14}$	$\frac{\chi\Lambda}{d^3}\times 10^{12}$	$\frac{\chi}{\lambda\ d^3}\times 10^{-15}$	$\frac{T_M}{\Lambda}$	$\lambda.\Lambda\times 10^6$
Cs	c.c.c.	301.5	448	1.48	2.90	0.82	7.51	4.20	16.1	1810
Rb	—	311.5	428	1.37	2.80	0.95	6.92	3.74	15.1	1850
K	—	335.0	510	1.52	2.78	0.87	7.50	4.15	15.3	1810
Na	—	370.5	623	1.69	2.70	0.88	8.20	4.32	14.3	1890
Li	—	459.0	910	1.98	2.75	0.69	11.40	5.30	12.8	2150
Pb	c.f.c.	600.5	656	1.09	1.73	3.05	2.59	1.88	12.55	1380
Al..........	—	933.0	1175	1.26	2.06	1.83	2.17	1.42	13.50	1530
Ag	—	1233.5	1160	0.94	2.32	1.92	2.95	2.28	17.60	1320
Au	—	1334.0	1130	0.85	1.92	3.32	2.04	1.57	14.70	1300
Cu	—	1356.0	1685	1.24	2.22	1.65	3.65	2.70	16.10	1350
Ni	—	1728.0	2150	1.24	2.19	1.63	3.39	2.70	17.50	1254
Pd	—	1826.0	2100	1.15	2.10	2.08	—	2.32	—	—
Pt	—	2046.5	2350	1.15	1.81	2.70	2.26	2.03	16.40	1105
Cd	Hex.	594.0	786	1.32	1.84	1.90	2.18	2.60	22.0	838
Zn	—	693.0	976	1.41	2.10	1.61	2.61	2.78	22.4	940
Mg	—	924.0	1503	1.62	2.31	1.18	3.32	3.65	25.4	910
Bi	Trig.	544.5	5760	10.60	0.67	1.85	4.70	7.40	10.5	630
Sb	—	903.5	7540	8.36	0.99	1.24	5.66	8.10	16.6	698

Tableau III

Métal	Symétrie	T_M exp. °K	T_M calc. °K	σ	$\lambda\ T_M$ %	$\frac{d^3}{\chi\ T_M}\times 10^{14}$	$\frac{\chi\Lambda}{d^3}\times 10^{12}$	$\frac{\chi}{\lambda\ d^3}\times 10^{15}$	$\frac{T_M}{\Lambda}$	$\lambda.\Lambda\times 10^6$
Fe	c.c.c.	1808	3250	1.80	2.07	1.40	3.80	3.45	19.5	1100
Ti	—	2073	1835	0.88	1.77	—	—	—	—	—
Mo	—	2893	7400	2.64	1.45	1.93	2.80	3.60	18.5	780
Ta	—	3269	5360	1.64	2.09	1.43	—	3.33	—	—
W..........	—	3683	8080	2.19	1.59	1.87	2.96	3.40	18.2	870
Cr..........	—	2163	2135	0.99	1.35	0.88	2.90	5.20	24.4	555
Tl	c.f.c.	576.5	656	1.14	1.73	3.02	2.44	1.92	13.60	1271
Co	—	1753	2290	1.30	2.17	1.66	—	2.78	—	—
Rh	—	2239	2700	1.21	1.87	2.34	—	2.27	—	—
Ca	—	1123	1980	1.76	2.47	0.95	4.00	4.25	26.0	950
Mn	Cub. comp.	1518	1226	0.81	3.20	1.25	3.66	2.40	21.8	1465
Sn	—	505	1523	3.01	1.10	2.96	4.55	3.12	7.4	1450

Tableau IV

	Symétrie	σ		$\lambda\ T_M$ %		$\frac{d^3}{\chi\ T_M}\times 10^{14}$		$\frac{\chi\Lambda}{d^3}\times 10^{-12}$		$\frac{\chi}{\lambda\ d^3}\times 10^{-15}$		$\frac{T_M}{\Lambda}$		$\lambda.\Lambda\times 10^6$	
		val. moy.	écart moy.	val. moy.	écart moy.	val. moy.	écart moy.	val. moy.	écart moy.	val. moy.	écart moy.	val. moy.	écart moy.	val. moy.	écart moy.
Métaux ne présentant pas de transf. structurelles (voir tableau II)	c.c.c.	1.61	0.18	2.78	0.05	0.84	0.07	8.30	1.23	4.34	0.38	14.7	0.94	1902	99
	c.f.c.	1.12	0.11	2.04	0.17	2.27	0.56	2.72	0.35	2.11	0.39	15.48	1.62	1320	86
	Hex.	1.45	0.11	2.08	0.16	1.56	0.26	2.70	0.41	3.01	0.43	23.3	1.4	896	39
	Trig.	9.48	1.12	0.83	0.16	1.54	0.30	5.18	0.46	7.75	0.35	13.5	3	664	34
Métaux présentant des transf. structurelles (voir tableau III)	c.c.c.	1.68	0.52	1.72	0.26	1.50	0.32	3.11	0.34	3.80	0.56	20.15	2.12	826	159
	c.f.c.	1.35	0.20	2.06	0.26	1.99	0.69	3.22	1.00	2.80	0.72	19.8	6.2	1110	160
	Cub. comp.	1.91	1.10	2.15	1.05	2.10	0.86	4.10	0.45	2.76	0.36	14.6	7.2	1457	8

(2) et (3) nous permettent de tirer tout de suite :

$$\frac{\chi}{\lambda d^3} = \frac{2}{k(1+m+n)} = c_2 \qquad (12)$$

Voilà donc une autre quantité sensible à la symétrie :

$c_2 = 2.10.^{15}$ pour les réseaux c.f.c.
$c_2 = 3{,}2.10^{15}$ pour les réseaux c.c.c. (unités C.G.S.)

La 7ᵉ colonne du tableau IV montre comment l'équation (12) peut être considérée aussi comme confirmée par l'expérience d'une manière satisfaisante.

Si enfin l'on calcule :

$$\Lambda = \frac{N}{2}\int_d^\infty f(r)\,dr \qquad (14)$$

où $f(r)$ a l'expression (7) et N est le nombre d'Avogadro, on obtient ce qu'on peut considérer comme la chaleur de formation du métal par molécule-gramme.

Pour le calcul, il suffit de tenir compte que (cf. [1]) :

$$\alpha = \frac{m-n}{d^{n+1}}\,A \qquad (15)$$

$$\beta = \frac{m(m+1)-n(n+1)}{2.d^{n+2}}.A \qquad (16)$$

$$f(d) = -\frac{A}{d^n} + \frac{B}{d^m} = 0 \qquad (17)$$

et l'on trouve :

$$\Lambda = \frac{N\,d^3}{2\chi(n-1)(m-1)} \qquad (18)$$

La théorie développée ne permet pas de connaître séparément les valeurs de m, et de n ; aussi, le calcul numérique de Λ a-t'il été conduit en utilisant, pour toute symétrie, les valeurs $m = 3$, $n = 2$, de Wigner et Seitz.

La comparaison de la 6ᵉ et de la 7ᵉ colonne du tableau I montre que la différence entre l'expérience et le calcul ne dépasse pas ± 50 %, sauf pour les exceptions Li, Na, Be ; ce qui n'est pas un résultat trop mauvais, vu la simplicité du modèle.

(18) peut s'écrire :

$$\frac{\chi\Lambda}{d^3} = \frac{N}{2(n-1)(m-1)} = c_3 \qquad (19)$$

C'est donc encore une quantité « invariante de symétrie ».

La 6ᵉ colonne du tableau IV montre que la prévision exprimée par (19) est assez bien vérifiée.

De (19) et de (10), on tire enfin :

$$\frac{\Lambda}{T_M} = 3{,}33\,\sigma.k.\,\frac{N}{2}\,\frac{(1+m+n)^2}{(m-1)(n-1)} \qquad (20)$$

qui est un autre « invariant ».

La 8ᵉ colonne du tableau IV le confirme.

De (18) et de (12), on tire enfin :

$$\lambda.\Lambda = \frac{kN}{4}\,\frac{1+m+n}{(m-1)(n-1)} \qquad (21)$$

La 9ᵉ colonne du tableau IV confirme l'invariance, en première approximation, du produit λ.Λ.

En résumé, on voit que la théorie donnée au travail cité [1] a permis d'établir que les expressions :

$$\lambda T_m\,;\ \frac{d^3}{\chi T_m}\,;\ \frac{\chi\Lambda}{d^3}\,;\ \frac{\chi}{\lambda d^3}\,;\ \frac{\Lambda}{T_m}\,;\ \Lambda\lambda$$

(dont trois sont indépendantes), sont caractéristiques de la symétrie du réseau (du moins pour les métaux ne présentant pas de transformations structurelles), On a enfin évalué Λ avec une erreur de ± 50 %. au plus.

Les relations que l'on vient d'écrire établissent donc de nombreux liens de dépendance approchée entre un certain nombre de paramètres thermiques et élastiques d'un métal : circonstance qui, de plusieurs points de vue, peut présenter un intérêt évident.

---

(3) Une remarque nous reste à faire pour la variation de la valeur numérique des «invariants» vis-à-vis de la température à laquelle on prend les paramètres λ, χ, d, etc. Considérons séparément les expressions où λ paraît et celles où λ ne paraît pas. Pour ces dernières, leur valeur ne doit pas être bien sensible à la température, parce que les paramètres qui y interviennent ne le sont que très peu.

Quant aux autres, leur valeur numérique changera sans doute avec la température à laquelle on mesure λ ; mais il est presque évident que ces changements seront tels qu'ils ne modifieront pas trop les considérations faites au sujet de la subdivision par symétries.

SOLIDES FLUORESCENTS NON CRISTALLINS POUR MESURES DE RADIOACTIVITÉ (*)

par L. PICHAT, P. PESTEIL et J. CLÉMENT

(Commissariat à l'Energie Atomique, Service de Chimie Physique et Laboratoire de Recherches physiques de la Sorbonne)

Manuscrit reçu le 14-10-52

RÉSUMÉ

Quelques substances solides non cristallines avantageuses dans « un ensemble compteur à scintillations » sont décrites. Le *p-p'*-distyrylbenzène, le pyrène, en solution solide dans le polystyrolène, sont des « phosphores » équivalents au tétraphényl-1 -1 -4 -4 butadiène-1 -3 (T.P.B.) dans le même solvant ou au terphényle dans le xylène. L'intensité moyenne des scintillations produites dans des solutions solides à base de T.P.B. est améliorée par l'addition d'un deuxième soluté. Les solutions dans le polystyrolène renfermant 1 % de stilbène plus 1 % de T.P.B., ou les solutions dans un copolymère de $\alpha+\beta$ vinyltétralines + (64 %) styrolène (36 %) et renfermant soit 1 % de T.P.B., soit 0,5 % de stilbène + 0,5 % de T.P.B. sont des « phosphores » pour lesquels l'intensité moyenne des scintillations produites dans un volume donné du produit par une source de photons γ définie est supérieure d'environ 30-40 % à l'intensité moyenne des scintillations produites par la même source dans une solution saturée de *p*-terphényle dans le xylène, ou de T.P.B. à 2 % dans le polystyrolène, et égale à environ 45 % de celle fournie par un monocristal d'anthracène.

Les spectres d'absorption des solutés, de fluorescence des « solvants » et des « phosphores » sont donnés pour un grand nombre de corps étudiés. Le rendement lumineux est d'autant meilleur que le spectre de fluorescence du solvant et le spectre d'absorption du soluté coïncident mieux. Dans le cas de solutions solides à deux solutés, un double transfert de l'énergie absorbée par le solvant est mis en évidence. Le mécanisme de ce transfert est discuté.

A. INTRODUCTION

Le comptage par scintillations d'événements radioactifs et en particulier celui des photons γ qui, à l'origine, nécessitait l'emploi de monocristaux organiques difficiles à préparer, peut se faire au moyen de solutions de certains hydrocarbures dans des solvants appropriés, par exemple xylène ([1], [2], [3]). Par extension, on a abouti à des « phosphores » solides non cristallins constitués par des solutions de ces hydrocarbures ou d'autres similaires dans des polystyrolènes ([4], [5], [6]). Parmi celles-ci, la solution de T.P.B. présente une efficacité particulièrement élevée ([7], [52]).

Le haut rendement lumineux de ces solutions diluées, autant liquides que solides, impose indubitablement un mécanisme de transfert au soluté (exemple terphényle) de l'énergie dissipée par les particules radioactives dans le solvant (xylène par exemple). Kallmann et Furst ([8], [9], [10]) ont étudié ce transport d'énergie du solvant aux molécules fluorescentes pour des solutions liquides et ont donné une analyse mathématique du transfert. Des faits expérimentaux paraissant montrer que ce transfert d'énergie s'effectue au moins partiellement par radiation, ont été apportés récemment ([11]) pour le cas de solutions de terphényle dans le xylène.

Koski ([5]) sur la base de déterminations de spectres de fluorescence suggère que le mécanisme de transfert d'énergie dans des solutions solides d'hydrocarbures dans le plexiglass ou le polystyrolène consiste en une absorption de la fluorescence caractéristique du polystyrolène par les molécules de l'hydrocarbure qui, à son tour, réémet sa propre fluorescence. Ce mécanisme n'est pas solidement établi expérimentalement ([12]) dans le cas du système anthracène plus polystyrolène. Alors que Koski utilise ce mécanisme pour expliquer que ce dernier système est un « bon compteur » à scintillations, Krenz ([12]) (*) au contraire prétend qu'il ne saurait avoir une efficacité élevée, ainsi que nous l'avons d'ailleurs montré expérimentalement ([7]).

Une des caractéristiques importantes des « phosphores » pour comptages par scintillations est leur durée d'émission de fluorescence qui doit être aussi brève que possible afin d'assurer des comptages rapides. Dans le cas du T.P.B. dans le polystyrolène, le temps caractéristique de décroissance supposée exponentielle est de 8×10^{-9} sec., d'après les mesures effectuées par des chercheurs britanniques sur des échantillons que nous leur avions fournis ([13]). Cette valeur se compare favorablement avec celles obtenues pour un monocristal d'anthracène.

(*) Ces composés sont couverts par la demande de brevet français n° 636-124, déposée le 10 octobre 1952.

(*) Nous remercions M. Krenz de nous avoir communiqué son manuscrit avant publication.

Nous avons préparé quelques nouveaux « phosphores plastiques » avec la double intention de trouver des solutions solides ayant des rendements lumineux accrus par rapport à celui indiqué dans [7] et d'en déduire le mécanisme du transfert de l'énergie à travers la matière fluorescente.

B. RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Dans cette étude, il nous est apparu nécessaire de connaître les positions des bandes de fluorescence $f(\lambda)$ du solvant, et des bandes d'absorption : $E_M(\lambda)$ du soluté ; le spectre de fluorescence $\varphi(\lambda)$ du soluté doit être évidemment situé dans la région de sensibilité spectrale maximum du photomultiplicateur $s(\lambda)$ (fig. 1). Une analyse des résultats expérimentaux

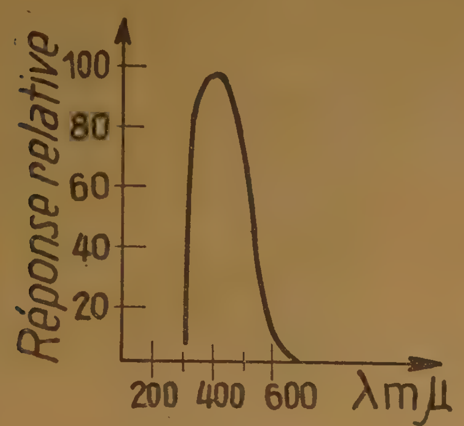


Fig. 1. — Sensibilité spectrale moyenne des photomultiplicateurs R.C.A. 931 A.

ne peut donc être fructueuse que si l'on connaît ces courbes ainsi que I_c : courants moyens débités par le photomultiplicateur éclairé par des solutions solides à diverses concentrations, irradiées par des photons γ (voir partie expérimentale).

Nous avons préféré obtenir nous-mêmes, expérimentalement, les courbes f, E_M et φ des produits que nous avons utilisés, plutôt que de nous reporter à la littérature, car il est bien établi que de nombreux résultats relatifs à l'absorption et à la fluorescence de substances organiques se rapportent à des impuretés inconnues difficiles à déceler autrement.

Les résultats expérimentaux sont donnés sous forme de courbes. Nous avons porté : en abscisses, les longueurs d'onde en Å ou en $m\mu$ ou les concentrations des solutés en %, et en ordonnées, le logarithme du coefficient d'extinction moléculaire ou les intensités moyennes débitées par le photomultiplicateur en unités 10^{-9} amp. Les intensités de fluorescence déterminées au spectrographe sont obtenues, à partir de l'ordonnée X des diagrammes par la relation $I = 2^x$. Il ne s'agit pas d'intensités absolues et deux courbes de fluorescence ne peuvent pas être comparées entre elles.

L'interprétation des résultats serait bien plus facile si le photomultiplicateur avait un domaine de sensibilité spectrale constante plus étendu. Une solution solide présentant un rendement convenable de transfert d'énergie peut donner de mauvais résultats au photomultiplicateur (P.M.) si les courbes $\varphi(\lambda)$ et $s(\lambda)$ ne coïncident pas. On ne peut donc, raisonnablement, comparer que des solutions solides ayant même spectre de fluorescence ; ce qui est le cas pour les mélanges ternaires.

L'exposé de nos résultats se divise en deux parties :

I. — Etude des mélanges binaires (un solvant plus un soluté).

II. — Etude des mélanges ternaires (un solvant plus deux solutés).

1. Mélanges binaires.

1) T.P.B. DANS LE STYROLÈNE (MONOMÈRE). — A l'état de monocristal, le T.P.B. présente une belle fluorescence bleue dont le spectre a un maximum très étalé, vers 4.400 Å (fig. 2) ; en solution dans le styrolène, cette fluorescence disparaît et le photomultiplicateur ne décèle qu'une très faible émission (fig. 3).

Le spectre d'émission du styrolène (fig. 4) présente deux maxima vers 2.830 Å et 4.030 Å (la seconde bande étant probablement une phosphorescence [14]). En solution dans le styrolène (fig. 4), le T.P.B. absorbe à partir de 3.200 Å avec un maximum vers 3.500 Å. Les courbes $f(\lambda)$ et $E_M(\lambda)$ sont nettement séparées.

2) SOLUTIONS DE SUBSTANCES DANS LE POLYSTYROLÈNE. — Le spectre de fluorescence, $f(\lambda)$, du polystyrolène (fig. 4) est très différent de celui du styrolène monomère. Il s'étale de 2.900 Å à 4.500 Å. La polymérisation se faisant en présence de peroxyde de benzoyle, on pourrait penser que la fluorescence du catalyseur intervient dans la répartition de l'énergie émise. Il n'en est rien : le peroxyde de benzoyle en poudre a une fluorescence extrêmement faible, présentant une seule bande à maximum étalé vers 4.000 Å (fig. 5).

a) *Stilbène*. — La courbe $I(c)$ passe par un maximum pour de très faibles concentrations, puis décroît très lentement ; le maximum est voisin de 200.10^{-9}A (fig. 7). $E_M(\lambda)$ est assez voisin de $f(\lambda)$ quoique encore situé vers les grandes fréquences : $\varphi(\lambda)$ s'étale de

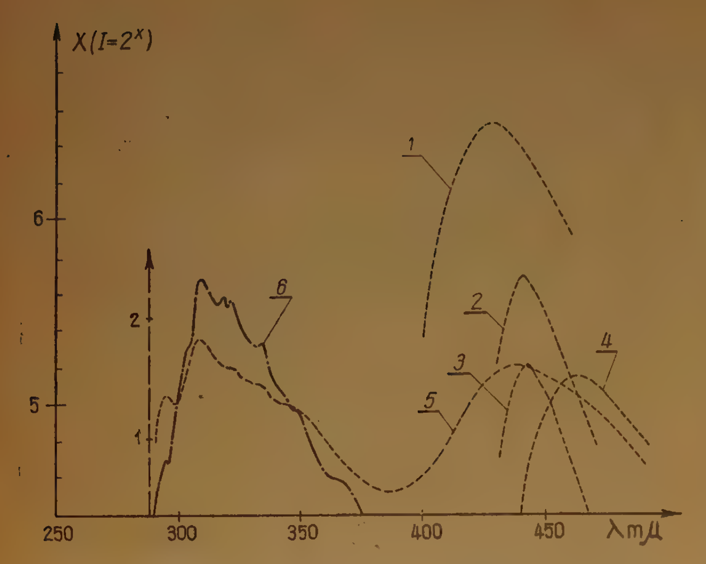


Fig. 2. — Spectres de fluorescences excitées par λ = 2.537 Å (T.P.B. = Tétraphényl 1 -1 -4 -4 butadiène 1 -3).

Excitation latérale :

— — 3 — — T.P.B. cristal.

— — 4 — — T.P.B. dans le polystyrolène (2 %).

Excitation superficielle :

— — 5 — — T.P.B. à 1 pour 10.000 dans le polystyrolène.

— — 2 — — T.P.B. cristal.

— — 1 — — T.P.B. dans le polystyrolène (2 %).

— — 6 — — Dibenzyle dans le polystyrolène (1 %).

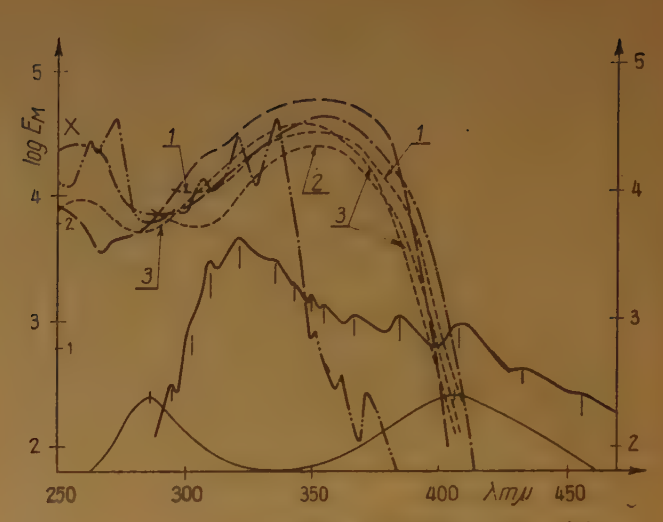
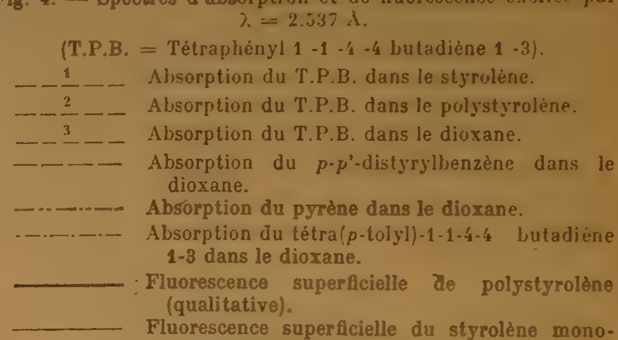


Fig. 4. — Spectres d'absorption et de fluorescence excitée par λ = 2.537 Å.


(T.P.B. = Tétraphényl 1 -1 -4 -4 butadiène 1 -3).

— — 1 — — Absorption du T.P.B. dans le styrolène.

— — 2 — — Absorption du T.P.B. dans le polystyrolène.

— — 3 — — Absorption du T.P.B. dans le dioxane.

— — — — Absorption du *p-p'*-distyrylbenzène dans le dioxane.

— - - — - - — **Absorption du pyrène dans le dioxane.**

- — - — - — Absorption du tétra(*p*-tolyl)-1-1-4-4 butadiène 1-3 dans le dioxane.

——— Fluorescence superficielle de polystyrolène (qualitative).

——— Fluorescence superficielle du styrolène monomère (qualitative).

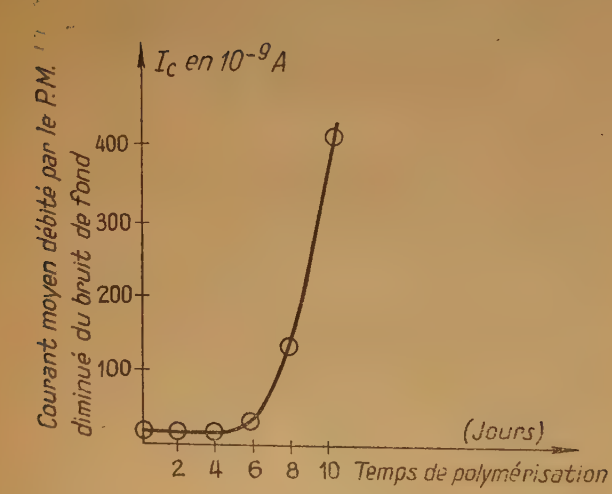


Fig. 3. — Influence du temps de polymérisation sur l'intensité moyenne des scintillations ; excitation γ.
Tétraphényl 1 -1 -4 -4 butadiène 1 -3 (T.P.B.) (1 %) dans le styrolène monomère + 1 pour 1.000 de peroxyde de benzoyle.
Température de polymérisation : 50° C.

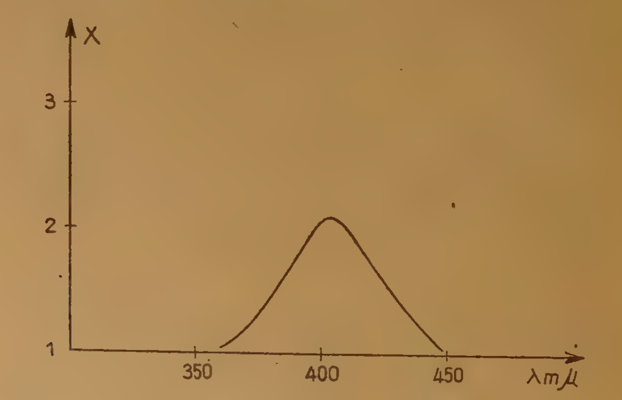


Fig. 5. — Fluorescence superficielle du peroxyde de benzoyle (poudre) excitée par λ = 2.537 Å.

3.400 à 4.100 Å avec huit pics. On aperçoit aussi deux bandes de fluorescence du polystyrolène vers 2.950 et 3.075 Å (fig. 8).

b) *Tétraphényléthylène (T.P.E.).* — Le maximum d'absorption de ce composé est voisin de celui du

stilbène, mais s'étale beaucoup plus vers les grandes longueurs d'onde (fig. 6). φ (λ) semble présenter deux régions. Le maximum d'énergie est situé vers 3.750 Å, mais le premier maximum du côté de l'U.V. (3.575 Å) doit être considérablement réabsorbé puisque log E_M y est encore égal à 3,4 (fig. 6 et 9). On peut donc supposer qu'il y a réabsorption notable. I_c est toujours peu élevé (fig. 7).

c) *Diphényl -1 -4 butadiène -1 -3 (D.P.B.).* — E_M (λ) est très élevé et son domaine coïncide bien avec celui de *f*(λ) (fig. 6). φ(λ) présente quatre maxima

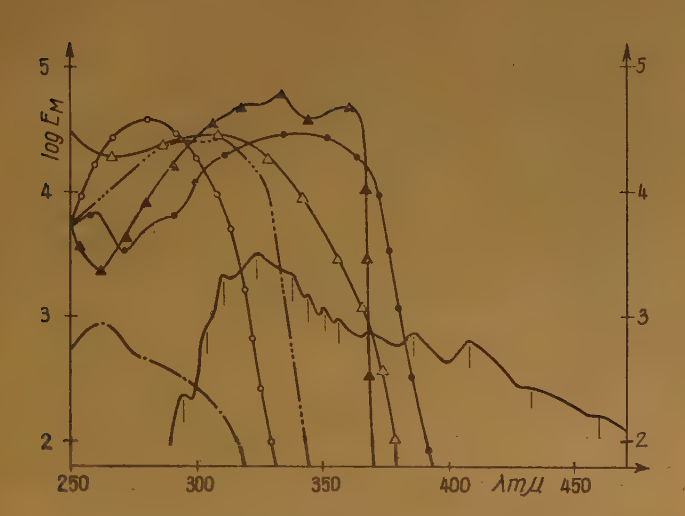


Fig. 6. — Spectres d'absorption d'hydrocarbures :

- Stilbène.
- Di-phényl-1-4 butadiène 1-3.
- Dibenzyle.
- Tétra-phényléthylène.
- Paraterphényle.
- Di-(*p*-méthoxyphényl)-1-4 butadiène 1-3.
- Fluorescence superficielle du polystyrolène (qualitative).

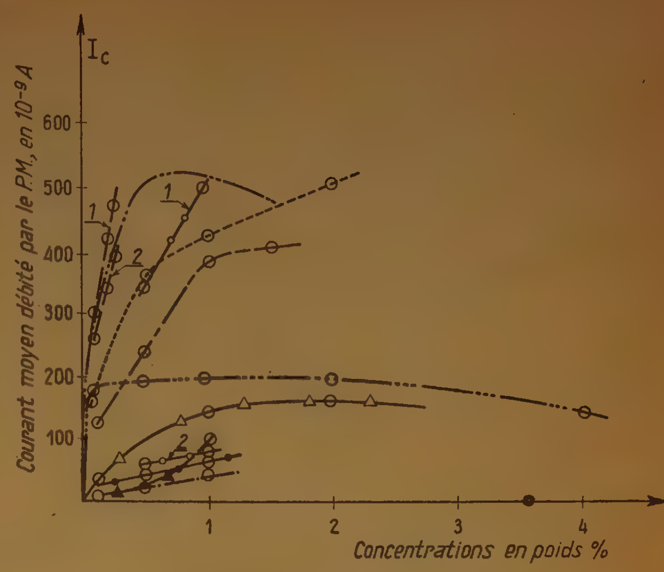


Fig. 7. — Excitation γ :

- Pyrène.
- Tétraphényl-1-1-4-4 butadiène -1-3.
- Dibenzyle.
- Di-*p*-méthoxyphényl -1-4 butadiène -1-3.
- Diphényl-1-4 butadiène -1-3.
- 2 : *p*-*p*'-distyrylbenzène (mesures faites deux mois après la fin de la polymérisation).
- 1 : *p*-*p*'-distyrylbenzène (neuf).
- 1 : *p*-terphényle (neuf).
- 2 : *p*-terphényle (vieux).
- Tétra-*p*-tolyl-1-1-4-4 butadiène -1-3.
- Tétraphényléthylène.
- Stilbène.

Les points indiqués O sont les points expérimentaux.

Le premier vers l'U.V., de même longueur que la dernière bande d'absorption, est donc très réabsorbé (fig. 6 et 9). Malgré une heureuse disposition de φ (λ) et *s*(λ), I_c est très faible (fig. 7).

d) *Di(p méthoxy)phényl -1 -4 butadiène -1 -3* [D(*p*Mo)PB]. — On peut faire les mêmes remarques que pour le cas précédent. Malgré une très bonne coïncidence des courbes *f*(λ), E_M (λ), et φ (λ), *s*(λ), le *d*(*p*Mo)PB est très « mauvais compteur » (fig. 6, 7, 9).

e) *Dibenzyle.* — E_M (λ) ne coïncide pas avec *f*(λ) (fig. 6) et φ (λ) coïncide mal avec *s*(λ) (fig. 9) si bien que I_c est très faible (fig. 7). Notons que le spectre d'absorption du dibenzyle présente une similitude avec celui du polystyrolène (d'après [50]), similitude que l'on retrouve pour les spectres de fluorescence (fig. 2). Ceci n'est pas surprenant, car dans le polystyrolène, on a probablement l'enchaînement :

$$— CH.CH_2.CH.CH_2 — \quad (C_6H_5 \text{ sur chaque } CH)$$

conclusion à laquelle ([50]) on était parvenu précisément par l'étude du spectre d'absorption.

Toutes les solutions que nous venons de voir sont à classer parmi les « mauvais compteurs » ; les suivantes ont un rendement bien meilleur.

f) *Pyrène.* — Les courbes E_M et φ (fig. 4 et 9) sont à rapprocher de celles du naphtalène, E_M (λ) présente

deux régions qui diffèrent par la valeur du coefficient d'absorption. La partie basse fréquence correspond probablement, comme dans le cas du naphtalène [15], à une transition interdite par la symétrie de la molécule. $\varphi(\lambda)$ est dans une région de bonne sensibilité du compteur et le rendement I_c est très intéressant : (500.10⁻⁹ amp.) (fig. 7) ; remarquons aussi que f et E_M sont en bonne concordance.

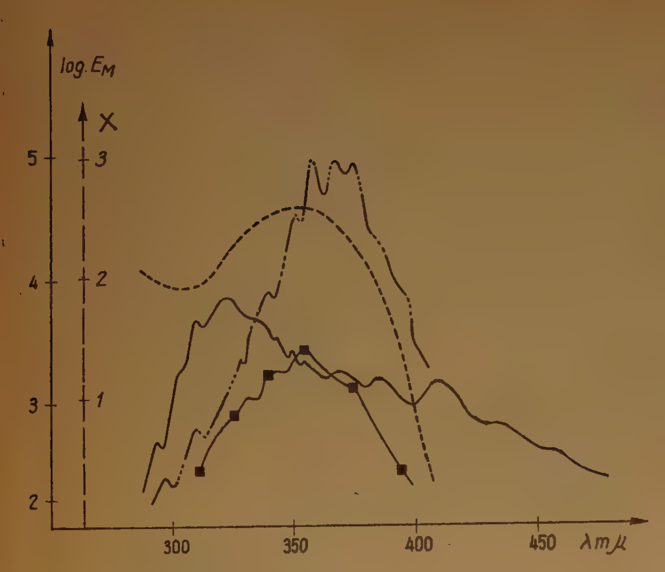


Fig. 8. — Fluorescences superficielles excitées par $\lambda = 2.537$ Å:
- ———— Polystyrolène.
- —·—·— Stilbène (1 %) dans le polystyrolène.
- —■—■— Copolymère α-β vinyltétralines (66 %) styrolène (34 %).
- - - - - - Absorption du T.P.B. dans le polystyrolène.

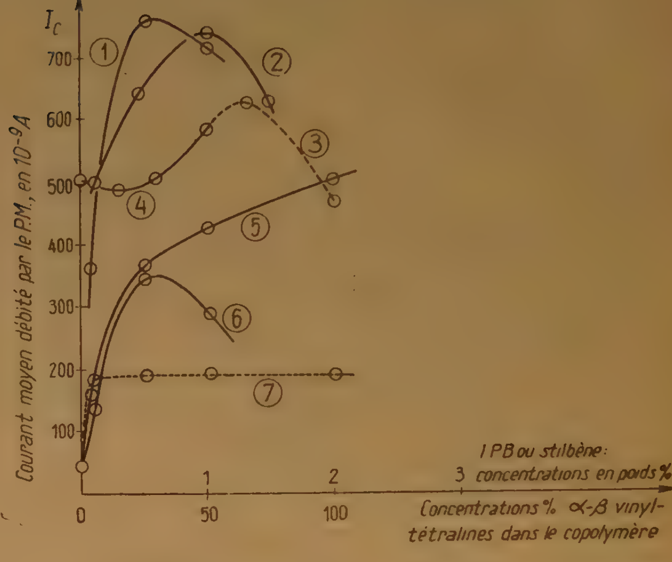


Fig. 10. — Excitation γ : (T.P.B. = Tétraphényl 1-1-4-4 butadiène 1-3).
1 T.P.B. + stilbène (à poids égaux) dans copolymère (poly-α-β vinyltétralines 64 %, polystyrolène 36 %).
2 T.P.B. dans le copolymère (poly-α-β vinytétralines 64 %, polystyrolène 36 %).
3 T.P.B. 1,5 % (saturation) dans copolymère (poly-α+β vinyltétralines à concentrations croissantes + polystyrolène).
4 T.P.B. 2 % dans copolymère : poly α-β vinyltétralines (concentrations croissantes), polystyrolène.
5 T.P.B. dans le polystyrolène.
6 Stilbène dans copolymère : poly-α-β-vinyltétralines (64 %), polystyrolène (36 %).
7 Stilbène dans polystyrolène.
Les points indiqués O sont les points expérimentaux.

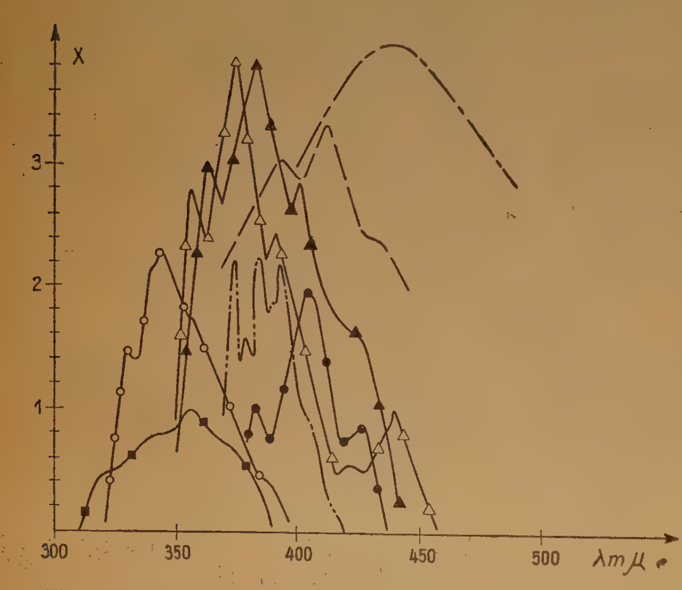
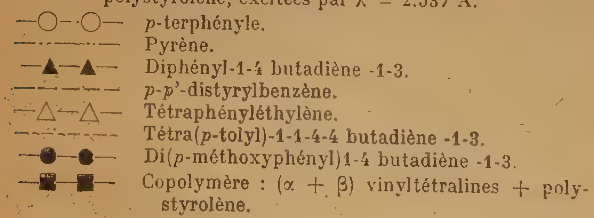


Fig. 9. — Fluorescences superficielles d'hydrocarbures dans le polystyrolène, excitées par $\lambda = 2.537$ Å.



- —○—○— *p*-terphényle.
- —·—·—·— Pyrène.
- —▲—▲— Diphényl-1-4 butadiène -1-3.
- — — — — *p-p'*-distyrylbenzène.
- —△—△— Tétraphényléthylène.
- —·—·— Tétra(*p*-tolyl)-1-1-4-4 butadiène -1-3.
- —●—●— Di(*p*-méthoxyphényl)1-4 butadiène -1-3.
- —■—■— Copolymère : (α + β) vinyltétralines + polystyrolène.

h) *p-Terphényle.* — (fig. 7.) A la concentration de 1 %, ce produit donne un courant de 500.10⁻⁹ amp. Notons que le maximum de E_M (λ) (fig. 6) est à une longueur d'onde inférieure de 400 Å environ à celui de $f(\lambda)$ et que le premier maximum de φ (λ) (fig. 9) à 3.300 Å n'est pas notablement réabsorbé puisque E_M y est faible.

Cependant, les solutions de *p*-terphényle partagent avec celles de *p-p'* distyrylbenzène (ce dernier à un degré moindre) la propriété de « vieillir ». On voit

sur la figure 14 que, en soixante jours pour une solution à 0,5 %, le logarithme du courant passe de 2,5 à 1,5 ; la décroissance est logarithmique. Mais cette relation ne se retrouve pas pour une solution similaire à 1 % (fig. 14). Nous n'avons constaté aucun déplacement du spectre de fluorescence avec le temps. L'isomérisation, qui ferait passer un radical phényl en méta (ce qui d'ailleurs produirait un déplacement de 300 Å environ vers les hautes fréquences [16] et expliquerait l'abaissement du rendement), est impossible étant donné la stabilité de la molécule.

Cette diminution de I_c est plutôt due au vieillissement du polystyrolène lui-même. En effet, le spectre d'émission de fluorescence du *p*-terphényle (fig. 9) présente un maximum dans la région de 3.500 Å, le polystyrolène « neuf » est transparent pour cette longueur d'onde d'après la valeur mesurée du coefficient d'absorption μ_c (fig. 13), mais le polystyrolène « vieilli » (fig. 13) est opaque à cette même longueur d'onde et absorbe donc la lumière de fluorescence du *p*-terphényle. Le vieillissement accéléré (par irradiation aux U.V., à l'air) de polystyrolènes a d'ailleurs fait l'objet d'une étude détaillée [48] d'où il ressort que le coefficient d'absorption de polystyrolènes à diverses longueurs d'onde croît, en particulier lorsqu'ils renferment du monomère résiduel, ce qui est le cas pour nos plastiques obtenus par polymérisation en masse. Notons que le polystyrolène « vieilli » (fig. 13) reste transparent à la longueur d'onde d'émission de fluorescence du T.P.B. (fig. 2), ce qui explique que l'on n'ait pas observé de diminution notable de I_c pour les « phosphores » renfermant du T.P.B.

i) *p-p' distyrylbenzène (D.S.B.)* (fig. 4, 7, 9). — La courbe d'absorption du D.S.B. est située, par rapport à $f(\lambda)$, vers les basses fréquences ; $\varphi(\lambda)$ présente trois maxima et se trouve dans un domaine de bonne sensibilité du compteur. Le rendement $I_c = 500.10^{-9}$ A. est bon, mais diminue avec le temps.

j) *Tétraphényl* -1 -1 -4 -4 *-butadiène* -1 -3 *(T.P.B.)*. — $E_M(\lambda)$ est du côté visible de $f(\lambda)$ (fig. 4). $\varphi(\lambda)$ ne possède qu'une bande large entre 4.000 et 4.800 Å, à méplat très étalé vers 4.300 Å. La concordance entre $\varphi(\lambda)$ et $s(\lambda)$ (fig. 1 et 2) est bonne et peut expliquer le rendement élevé du T.P.B. (fig. 7).

Dans le cas d'une solution extrêmement diluée en T.P.B., le spectre de fluorescence comprend les bandes du polystyrolène et du T.P.B. (fig. 2).

L'influence sur les scintillations de la pureté du T.P.B. a été examinée. Le T.P.B. brut de préparation ou simplement recristallisé deux fois dans le toluène conduit à des «phosphores» jaunes clair pour lesquels I_c est égal ou même légèrement supérieur à celui obtenu à l'aide de « phosphore » préparé à partir de T.P.B. pur (*). Notons toutefois que les premiers ont, dans la région 4.300-4.400 Å (zone d'émission de leur propre lumière de fluorescence) (fig. 13), un fort coefficient d'absorption, nettement supérieur à celui des seconds, ce qui est évidemment un inconvénient pour la fabrication de « phosphores » de grandes dimensions.

k) *Tétra (p-tolyl)* -1 -1 -4 -4 *butadiène* 1 -3. — L'introduction, en para, de groupements « méthyle » sur les noyaux "phényle" du T.P.B. produit un glissement des courbes E_M et φ d'une centaine d'angstroms vers les grandes longueurs d'onde. Le rendement excellent, mais un peu inférieur à celui du T.P.B., peut s'expliquer de la même manière (fig. 4, 7, 9).

3) Solutions de substances dans un copolymère α β vinyltétralines, styrolène. — Le spectre de fluorescence du copolymère obtenu à partir d'un mélange $\alpha+\beta$ vinyltétralines (66 %) et de styrolène (34 %) est décalé de 300 à 400 Å vers les grandes longueurs d'onde par rapport à celui du polystyrolène pur (fig. 8 ou 9) et coïncide bien mieux avec $E_M(\lambda)$ du T.P.B. Stilbène et T.P.B. seuls dans ce copolymère donnent, à des concentrations moindres, des rendements lumineux très améliorés (fig. 10) par rapport aux systèmes binaires correspondants dans le polystyrolène : on a respectivement 200 et 500 $\times 10^{-9}$ ampères pour le stilbène ou le T.P.B. dans le polystyrolène et 350 et 720 $\times 10^{-9}$ amp. pour ces mêmes composés dans le copolymère.

II. Mélanges ternaires.

1) Dans le polystyrolène. — On peut essayer d'améliorer la concordance des courbes $f(\lambda)$ et $E_M(\lambda)$ en ajoutant à la solution une substance dont le spectre d'émission coïncide le mieux possible avec la courbe d'absorption de la substance fluorescente, en l'occurrence le T.P.B. que nous avons conservé en raison de son bon rendement dans les mélanges binaires.

Nous nous sommes assurés que le spectre de fluorescence final des systèmes ternaires ci-dessous est bien celui du T.P.B. pur dans le polystyrolène, sans aucun déplacement. Cela permet donc de faire des comparaisons entre rendements, puisque $\varphi(\lambda)$ ne varie plus d'un échantillon à l'autre.

L'examen des courbes de fluorescence nous a fait choisir comme substance d'addition le stilbène dont la courbe $\varphi(\lambda)$ est en bonne concordance avec l'absorption du T.P.B. (fig. 8).

(*) L'impureté, dont la nature n'a pas été déterminée, peut éventuellement jouer le rôle de « deuxième soluté » (cf. infra).

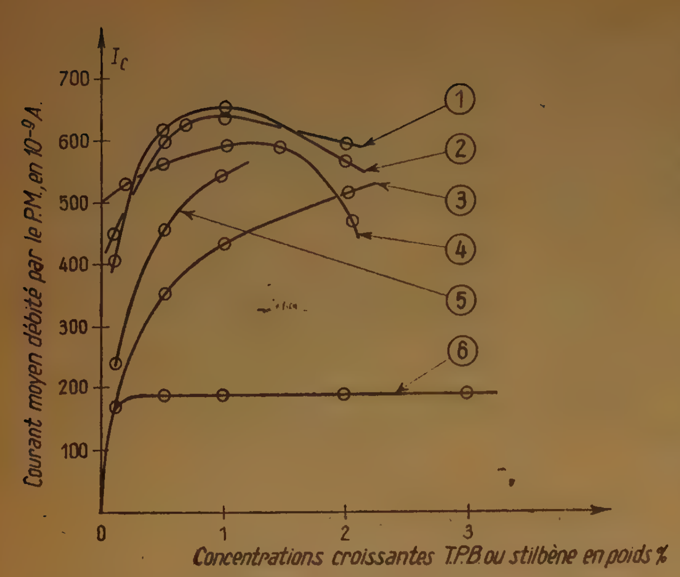


Fig. 12. — Système stilbène (ST) + tétraphényl 1-1-4-4 butadiène 1-3 (T.P.B.) dans le polystyrolène ; excitation γ :
1 ST 1 % + T.P.B. (concentrations croissantes).
2 ST 0,5 % + T.P.B. (concentrations croissantes).
3 T.P.B. dans le polystyrolène.
4 T.P.B. 2 % + ST (concentrations croissantes).
5 ST 0,1 % + T.P.B. (concentrations croissantes).
6 Stilbène.
Les points indiqués O sont les points expérimentaux.

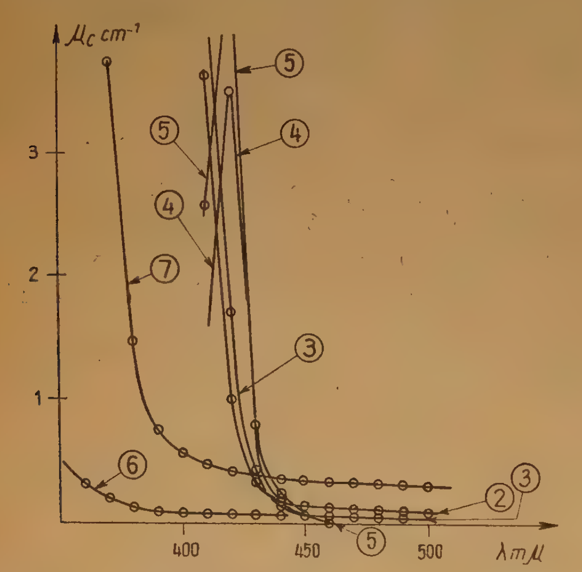


Fig. 13. — Coefficients d'absorption μ_c de divers plastiques (T.P.B. = Tétraphényl 1-1-4-4 butadiène 1-3). Polystyrolène renfermant :
2 — 0,5 % de stilbène + 0,5 % de T.P.B.
3 — 2 % de T.P.B. pur.
4 — 2 % de T.P.B. brut.
5 — 2 % de T.P.B. cristallisé deux fois.
6 — Polystyrolène pur (neuf).
7 — Polystyrolène pur (vieilli).
Les points indiqués O sont les points expérimentaux.

a) *Système polystyrolène + stilbène + T.P.B.* — Alors que le spectre de fluorescence du polystyrolène présente un maximum vers 3.200 Å, celui du stilbène se groupe plutôt autour de 3.650 Å (fig. 8), c'est-à-dire vers les basses fréquences par rapport à E_M (λ) du T.P.B. Le rendement du système est bon puisque le courant le plus élevé est de 650.10^{-9} ampères (fig. 12).

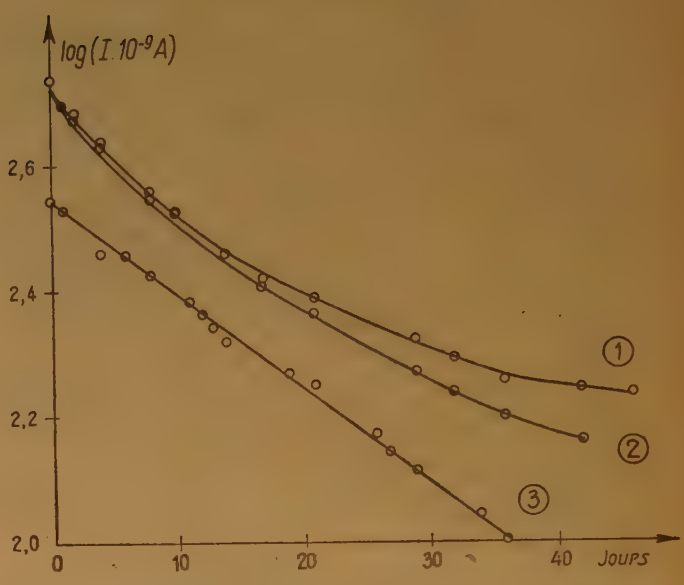


Fig. 14. — Décroissance du *p*-terphényle dans le temps. (Mesures au photomultiplicateur ; excitation γ).
1 *p*-terphényle 1 % dans le polystyrolène (échantillon conservé à l'abri de la lumière).
2 *p*-terphényle 1 % dans le polystyrolène (échantillon laissé à la lumière du jour).
3 *p*-terphényle 0,5 % dans le polystyrolène (échantillon laissé à la lumière du jour).
Les points indiqués O sont les points expérimentaux.

b) *Système polystyrolène + dibenzyle + T.P.B.* — Le spectre de fluorescence du dibenzyle (1 %) dans le polystyrolène est sensiblement identique à celui du polystyrolène pur (fig. 2) et le rendement lumineux du mélange dibenzyle (1 %) plus des proportions croissantes de T.P.B. est sensiblement égal à celui donné par le T.P.B. seul (fig 15).

c) Divers systèmes ternaires sont indiqués figure 15, mais ils ne donnent pas de rendements lumineux très améliorés.

2) Dans le copolymère : $\alpha + \beta$ vinyltétralines, styrolène. — Le mélange stilbène et T.P.B. (fig. 10) conduit au rendement excellent, le meilleur

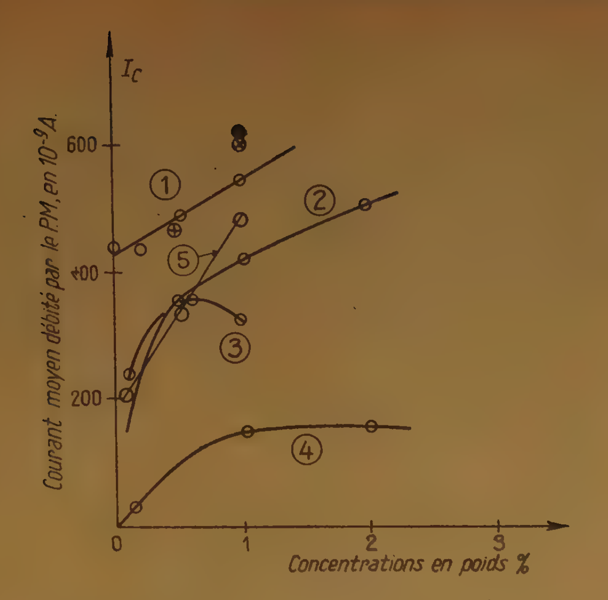


Fig. 15. — Excitation γ :

1 *p-p'*-distyrylbenzène (0,25 %) + concentrations croissante de T.P.B. (valeurs constantes dans un intervalle de 2 mois)
2 Tétraphényl 1-1-4-4 butadiène 1-3 (T.P.B.) dans le polystyrolène.
3 Tétraphényléthylène 1 % + concentrations croissantes de T.P.B.
4 Tétraphényléthylène dans le polystyrolène.
5 Dibenzyle 1 % + concentrations croissantes de T.P.B.
● *p*-terphényle 1 % + T.P.B. 1 %.
⊗ *p*-terphényle 1 % + T.P.B. 0,5 %.
⊕ *p*-terphényle 0,5 % + T.P.B. 0,5 %.
Les points indiqués O sont les points expérimentaux.

auquel nous soyions parvenus, de 760.10^{-9} amp., pour des concentrations infimes en matières fluorescentes.

Note. — Au cours de cet exposé, nous parlons de « solutions solides » dans le polystyrolène ; il ne semble pas qu'il y ait copolymérisation avec le styrolène des hydrocarbures utilisés. En effet, par exemple, le spectre d'absorption du T.P.B. dans le polystyrolène est identique à celui de ce composé en solution dans le dioxane ou le styrolène monomère (fig. 4) ; de plus, le spectre de fluorescence du T.P.B. dans le polystyrolène est identique à celui du monocristal (fig. 2). Il en est de même pour le naphtalène et le stilbène [49]. De même (fig. 16), les spectres de fluorescence du diphényl -1 -4 butadiène -1 -3 et di(*p*-méthoxyphényl) -1 -4 butadiène -1 -3 dans le polystyrolène sont identiques aux spectres de ces composés en solution dans le dioxane. Le spectre d'absorption infrarouge (*) du système T.P.B. + polystyrolène (fig. 17) ne permet pas de conclure à l'absence ou à la formation d'un copolymère. L'absorption due aux groupements phényle du polystyrolène est trop forte pour qu'il existe des différences avec le spectre de la solution du T.P.B. dans le polystyrolène ; on ne retrove d'ailleurs pas non plus les bandes du T.P.B. en solion à 2 % dans styrolène monomère (fig. 17).

(*) Les spectres infrarouge ont été déterminés par M. J. Lecomte ; nous le remercions ici de son concours.

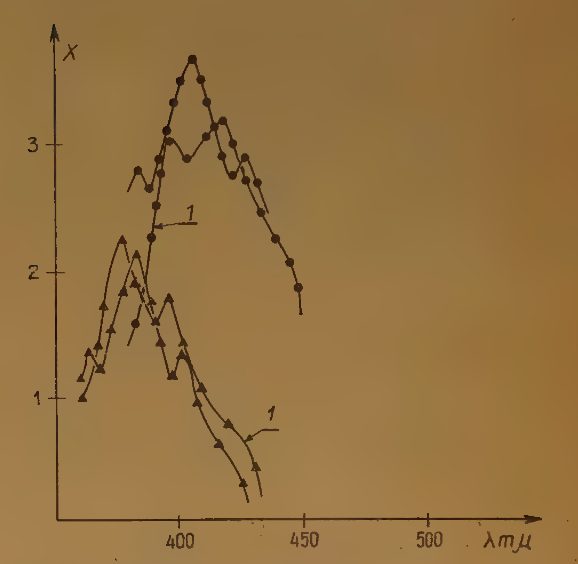


Fig. 16. — Fluorescences superficielles excitées par λ = 2.537 Å.
Di(p-méthoxyphényl)-1-4 butadiène -1-3.
—●—●— dans le polystyrolène ;
1 —●—●— dans le dioxane.
Diphényl-1-4 butadiène -1-3.
—▲—▲— dans le polystyrolène ;
1 —▲—▲— dans le dioxane.

C. DISCUSSION DES RÉSULTATS

Comme nous le disions plus haut, il est impossible de tirer des conclusions des résultats obtenus avec les mélanges binaires sur le mécanisme de transfert d'énergie, à cause de la variation de φ (λ) d'une solution à l'autre. Il est bien évident cependant que le solvant doit intervenir par la structure de ses états excités et que le transfert d'énergie entre les deux sortes de molécules S (solvant) et *s* (soluté) doit avoir lieu, soit par chocs de seconde espèce, soit par émission de photons. C'est entre ces deux mécanismes que nous devons choisir.

Le spectre de fluorescence d'une molécule est obtenu lors du retour d'un électron d'un niveau excité au niveau non excité (lignes en pointillé sur

600 850 1100 1350 1600 cm^{-1}

Styrolène monomère +2% de tétra-phényl 1-1-4-4 butadiène 1-3
696 776 906 1013 992 1107 1083 1182 1225 1285 1328 1356 1444 1425 1495 1628

Styrolène monomère
696 680 778 840 907 1022 993 1085 1155 1125 1203 1280 1328 1446 1423 1495 1628

Tétra-phényl 1-1-4-4 butadiène 1-3
626 605 648 703 689 745 725 784 770 835 905 893 926 920 959 977 991 1025 1072 1159 1229 1266 1309 1347 1392 1433 1488
(en poudre)

Polystyrolène
698 755 842 900 964 941 1005 979 1026 1068 1158 1165 1326 1366 1445 1495 1590

Polystyrolène + 2% de tétra-phényl 1 1 4 4 butadiène 1 3
698 755 832 900 958 934 1002 971 1028 1063 1140 1175 1326 1366 1450 1495 1590

Fig. 17. — Spectres d'absorption infrarouge (*).
Les largeurs des traits sont approximativement proportionnelles à l'intensité des bandes d'absorption.

la figure 18). L'absorption correspond au phénomène inverse. Les deux spectres, compliqués par la structure vibrationnelle, obéissent à la loi de symétrie autour de la bande 0-0, puisque avant passage à un autre état, l'électron se trouve généralement sur le niveau vibrationnel le plus bas.

La prévision des bandes d'absorption se fait à partir du calcul des orbitales moléculaires ou de la résonance entre formes mésomères ([17]) et doit obéir aux règles de sélection dues à la symétrie de la molécule au sens de ([18]). Le domaine et l'intensité des spectres d'absorption et de fluorescence dépend donc non seulement de la force oscillatrice de la transition, mais aussi de la symétrie moléculaire et de la structure vibrationnelle, plus ou moins importante (au sens de [18]). Il est bien évident, en effet, que si la première transition possible (appelée $N \rightarrow V_1$ par MULLIKEN) prévue par la méthode des orbitales est permise par la symétrie, la constante d'absorption (et en particulier la bande $0'' \rightarrow 0'$) est très grande et il y a réabsorption notable de la bande de fluorescence $0' \rightarrow 0''$. C'est probablement ce qui se passe pour le diphénylbutadiène, le di *p*-méthoxyphénylbutadiène et le tétraphényléthylène.

Si la transition $N \rightarrow V_1$ est interdite, les bandes $0'' \rightarrow 0'$ et $0' \rightarrow 0''$ n'existent pas et les bandes dues à la structure vibrationnelle existent seules. Les spectres d'absorption et de fluorescence sont nettement séparés. On voit, par exemple, sur les courbes que les maxima correspondants au T.P.B. (« bon compteur ») sont distants de 800 Å, alors que ceux correspondants au D.P.B. sont séparés par moins de 500 Å.

L'importance de cette réabsorption est bien illustrée, croyons-nous, par la comparaison de l'absorption et de la fluorescence du D.P.B. et du *d*(*p*MO)PB. Le *d*(*p*MO)PB a un spectre de fluorescence très voisin de celui du D.P.B. (fig. 9) ; l'étalement du spectre d'absorption du *d*(*p*MO)PB vers les basses fréquences masque complètement une bande de fluorescence située vers 3.650 Å.

Cette remarque nous permet de classer les substances utilisées dans les solutions binaires d'après l'importance de la séparation entre les spectres d'absorption et de fluorescence. Pour cela, appelons $\Delta\lambda_1$ l'intervalle séparant le maximum d'absorption et le maximum de fluorescence (fig. 19), et $\Delta\lambda_2$ l'intervalle entre le maximum de fluorescence et la longueur d'onde pour laquelle l'absorption est encore notable (nous avons choisi arbitrairement $E_M = 10^3$). Le rendement des solutions doit être d'autant plus élevé que $\Delta\lambda_1$ *et* $\Delta\lambda_2$ sont plus grands. D'après

(*) Voir la note en pied de la page 33.

cela, le classement des substances, par ordre de rendements décroissants, devrait être le suivant :

Substance	$\Delta\lambda_1$	$\Delta\lambda_2$
T.P.B.	800	400
T(*p*T)B	800	350
Pyrène	600	350
Terphényle	650	250
D.S.B.	650	200
Stilbène	500	200
T.P.E.	700	100
D.P.B.	500	150
D(*p*MO) P B	600	0

Il en est bien ainsi expérimentalement.

Les mélanges ternaires pour lesquels $f(\lambda)$ varie alors que $\varphi(\lambda)$ demeure constant nous permettent de ne plus tenir compte du phénomène de réabsorption et de noter avec certitude que : *le rendement est d'autant meilleur que les courbes $f(\lambda)$ et $E_M(\lambda)$ coïncident mieux.* Il semble bien d'ailleurs que l'on peut tirer des travaux de KALLMAN et FURST ([8], [9]) des conclusions analogues, si l'on remarque qu'il n'y a pas identité des spectres de fluorescence et d'absorption des *o*, *m* et *p*-diphénylbenzène, comme il est reporté dans ([19]).

Ce résultat pourrait faire croire, à première vue, à un transfert d'énergie du solvant au soluté par émission de photons ; mais les coefficients d'absorption des substances dissoutes sont si importants que ce mécanisme ne nécessiterait pas une concordance parfaite des courbes $f(\lambda)$ et $E_M(\lambda)$. Il est facile de vérifier que les 9/10e de l'énergie sont arrêtés en moins de 5 mm. quel que soit le domaine d'absorption ; or, nous utilisons des barreaux de 20 mm. de long. Il faut toutefois tenir compte du fait que la lumière de fluorescence du polystyrolène est réabsorbée surtout aux courtes longueurs d'onde.

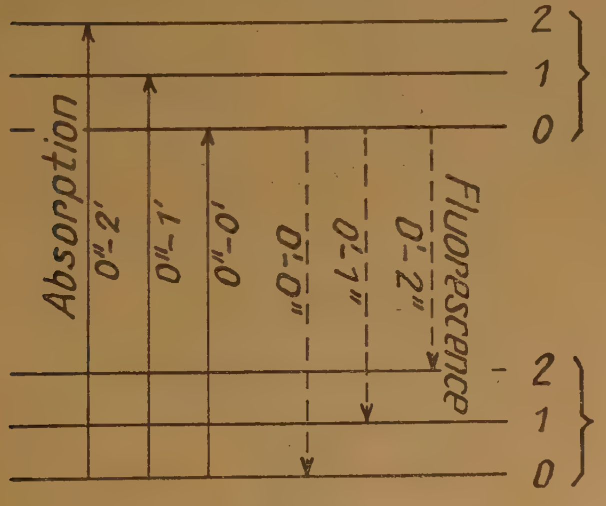


Fig. 18.

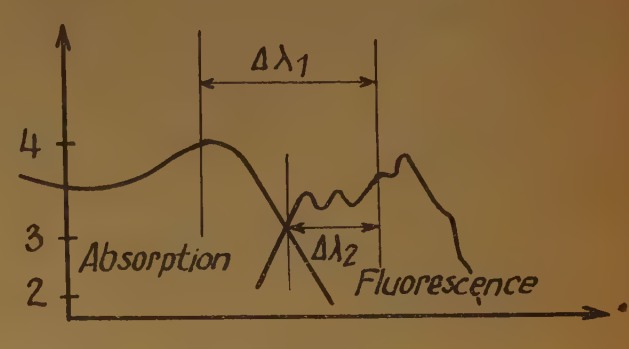


Fig. 19.

Au contraire, dans le cas d'un transfert par chocs de seconde espèce, il est probable que les courbes f et E_M doivent être aussi voisines que possible ; cela a été prévu par FRANCK et largement vérifié par l'expérience dans le cas des mélanges de gaz monoatomiques ([20]), mais ceux-ci constituent, il est vrai, un milieu bien différent de celui qui fait l'objet de notre étude.

Mais il est d'autres raisons qui nous font penser que le transfert ne se fait pas uniquement par photons.

On peut remarquer d'abord que le copolymère polystyrolène, vinyltétralines est très peu fluorescent (fig. 8 ou 9, et 10) ; le mauvais rendement n'est pas dû au manque de sensibilité du photomultiplicateur, puisque le terphényle, qui est fluorescent dans le même domaine (fig. 9) est un « bon compteur ». L'addition de T.P.B. ne devrait donc pas donner lieu à un rendement amélioré si le transfert se faisait par photons. Or, on a vu qu'au contraire, ce rendement est excellent (fig. 10). Il est donc probable que les molécules de polyvinyltétralines-polystyrolène, incapables de reémettre l'énergie absorbée, peuvent néanmoins la céder par résonance aux molécules de T.P.B.

On voit aussi sur les courbes que l'amélioration du rendement par addition d'une seconde substance fluorescente aux mélanges binaires est toujours liée dans l'échelle des concentrations à l'apparition d'un maximum suivi d'une brusque décroissance du rendement (fig. 10, 12). Il est difficile d'admettre que cette chute brutale est due uniquement à la réabsorption ; il n'y a en effet aucune raison de penser que le T.P.B. à 0,1 % dans le mélange (poly-

styrolène + stilbène) absorbe plus sa propre fluorescence qu'à 2 % dans le polystyrolène pur. La formation de polymères non fluorescents, liée à la présence du stilbène, paraît tout aussi improbable. Par contre, la théorie du transfert par chocs de seconde espèce permet de prévoir une concentration optimum et l'allure de la courbe I_c [21].

Afin de visualiser l'hypothèse du transfert par chocs de deuxième espèce ou par résonance, nous avons réalisé l'expérience simple suivante :

On faisait converger sur une face polie d'un échantillon de plastique contenant 1 ‰ de T.P.B., un faisceau monochromatique de lumière U.V. (λ = 2.537 Å) absorbable en quelques microns par le solvant.

Dans le cas d'un transfert par photons, l'énergie lumineuse réémise par le solvant à partir de la plage superficielle (servant de source intermédiaire) devrait se propager dans tous les sens à l'intérieur de l'échantillon. La concentration en T.P.B. étant très faible, la décroissance de l'intensité lumineuse observée en fonction de la profondeur x (fig. 22) devrait donc être lente $\left(\frac{I_1}{I_0} \approx \frac{1}{10}\right.$ pour x = 2 mm.

Or, l'expérience montre très nettement que la fluorescence du T.P.B. est localisée à la surface. Cela implique évidemment des actions à faibles distances compatibles seulement avec les hypothèses de transfert par chocs ou résonance.

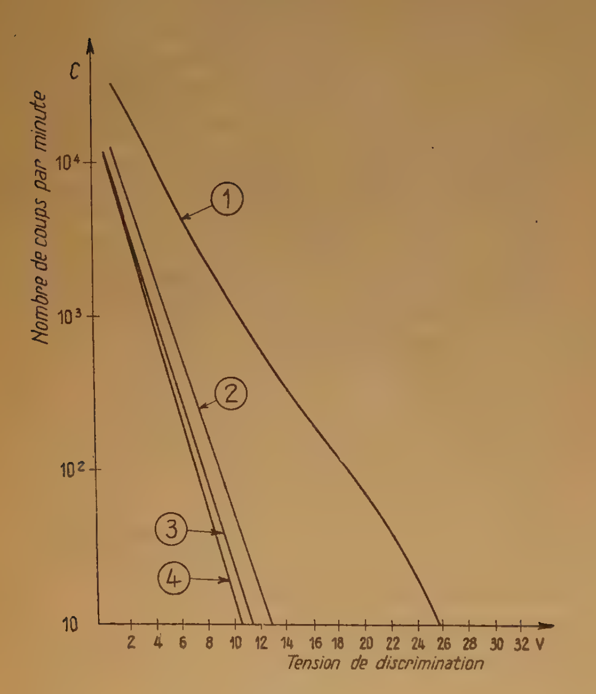


Fig. 20.

Courbes de discrimination :

1 Monocristal d'anthracène.
2 Monocristal de tolane.
« *Phosphores plastiques* » :
3 Stilbène 1 % + T.P.B. 1 % dans le polystyrolène.
4 Stilbène 0,5 % + T.P.B. 0,5 % dans copolymère : α-β vinyl-tétralines polystyrolène.

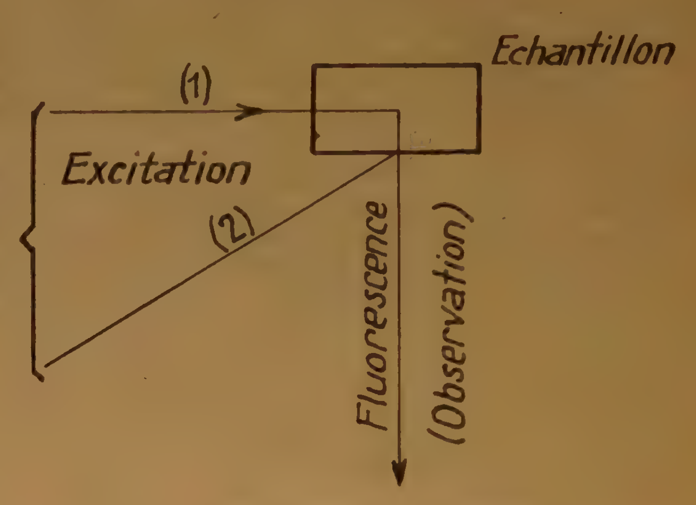


Fig. 21. — Modes d'excitation de la fluorescence.

Dans le cas de solutions liquides, l'étude de la variation de la polarisation de la fluorescence avec la concentration permet de choisir entre les deux mécanismes ; mais le polystyrolène étant infiniment visqueux, la formule bien connue de F. Perrin [22] :

$$p = p_0 \frac{1}{1 + \left(1 - \frac{1}{3} p_0\right) \frac{RT}{\eta V} \cdot \tau}$$

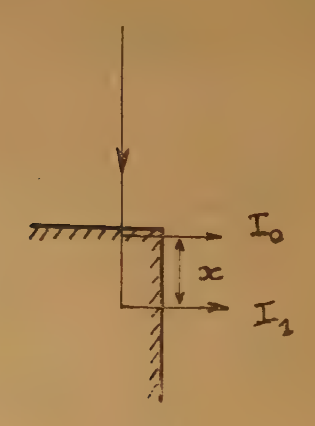


Fig. 22.

se réduit à $p' = p_0$; il est impossible de vérifier la constance ou la variation de la durée de vie τ avec la concentration, et par suite d'opter pour l'un ou l'autre processus de transfert ([23], [24]).

Nos résultats montrent cependant, d'une façon très nette, que *le rendement est d'autant meilleur que la courbe de fluorescence du solvant et la courbe d'absorption du soluté sont plus rapprochées ; cette remarque, faite dès le début de nos recherches, nous a permis de préparer des mélanges à très bon rendement. Enfin, il semble bien que le mécanisme de transfert par photons n'explique pas tous les faits observés et que l'on doive faire intervenir d'autres mécanismes (transfert par excitation ou chocs de seconde espèce par exemple).*

Essais d'incorporations de métaux lourds aux plastiques fluorescents. — Les divers plastiques utilisés ici, constitués essentiellement de carbone et hydrogène, ont par conséquent tous le même nombre atomique moyen et leur coefficient d'absorption par gramme de substance pour les photons γ est pratiquement le même. Ce coefficient d'absorption pourrait être accru par l'addition au sein de chaque plastique d'éléments à nombre atomique élevé tels que Pb, Bi, etc... Des essais dans ce sens ont été effectués ([25]) mais sans succès : l'addition de divers composés d'aluminium, de plomb, de mercure, de bismuth, à une solution de *p*-terphényle dans le xylène éteignant sa fluorescence. Nous avons également tenté d'introduire de tels métaux dans des plastiques renfermant du T.P.B. Le problème, qui ne peut être résolu qu'empiriquement, est complexe, car le composé de l'élément lourd à introduire doit répondre simultanément aux conditions :

a) être soluble dans le styrolène monomère et le polystyrolène ;

b) ne pas inhiber la polymérisation ;

c) être stable à l'humidité, à la chaleur et à la lumière ;

d) enfin surtout, ne pas éteindre la fluorescence du T.P.B.

Divers essais ont été conduits (voir tableaux ci-contre) et des plastiques bien transparents renfermant jusqu'à 9 % de Pb ou de Bi ont été obtenus ; mais à ces concentrations, il y a une notable extinction de la fluorescence du T.P.B. Ce que l'on gagne par l'augmentation du nombre Z d'électrons est compensé par cette extinction. La polymérisation de solutions de T.P.B. et de triphénylbismuth dans le styrolène fournit des plastiques opaques jaunâtres, inutilisables.

Plastiques fluorescents renfermant du bismuth

1° Bi introduit sous forme d'hexahydrobenzoate.
T.P.B. : 1,5 % — Barreaux : ⌀ 18 mm., $h = 20$ mm.

% Bi		Courants moyens débités par le P.M. diminués du bruit de fond, en 10^{-9} A.
0	—	430
1	—	430
2	—	440
4	—	460
9	—	310

2° Bi sous forme d'hexahydrobenzoate.
T.P.B. : 0,5 %, stilbène 0,5 %. Barreaux : ⌀ 18 mm., $h = 20$ mm.

% Bi		Courants moyens débités par le P. M. diminués du bruit de fond, en 10^{-9} A.
0	—	590
3	—	390
5	—	300
8	—	230
10	—	150

Plastiques fluorescents renfermant du Pb

1° Pb sous forme d'hexahydrobenzoate.
T.P.B. : 1,5 % — Barreaux : ⌀ 18 mm., $h = 20$ mm.

% Pb		Courants moyens débités par le P.M. diminués du bruit de fond, en 10^{-9} A.
0	—	430
1	—	490
1,5 (saturation)	—	490

2° Pb sous forme de naphténates.

7	—	460

3° Pb sous forme de triphénylméthylplomb.

2,3	—	310
4,6	—	390
7	—	490
9,4	—	220

PARTIE EXPÉRIMENTALE

PRÉPARATION ET PURIFICATION DES SUBSTANCES UTILISÉES

Styrolène.

Le produit commercial est lavé à la soude N, puis à l'eau et séché sur Cl_2Ca ; il est ensuite distillé trois fois sous 15 mm. en atmosphère d'azote sec et immédiatement utilisé (*).

(*) Si le styrolène ainsi purifié est stocké pendant quelques jours, même en atmosphère d'azote et à l'abri de la lumière, il donne à la polymérisation des plastiques laiteux, peu transparents : on peut attribuer ce phénomène à la formation rapide de formaldéhyde, par oxydation. On a observé la présence de formaldéhyde au cours du stockage.

Dibenzyle.

Purification du produit commercial par deux cristallisations dans l'alcool et deux sublimations sous vide poussé.

Malgré ces purifications, la présence d'une large bande de 2.700 Å à 3.300 Å (voir fig. 6) dans le spectre d'absorption ultraviolette de la solution dioxanique indique la présence de traces de stilbène comme impuretés ([26]).

p-terphényle.

Purification par deux cristallisations dans l'acétone.

Trans-stilbène.

On a utilisé soit le produit purifié selon ([7]) ou bien un lot purifié par cristallisations dans l'alcool et distillations sous vide poussé. Les deux lots ont donné les mêmes résultats dans les essais au photomultiplicateur.

Tétraphényléthylène.

Préparé selon le procédé décrit dans ([27]). Purification longue et délicate, par de nombreuses sublimations sous vide poussé et cristallisations dans un mélange chloroforme, alcool absolu (5 : 1) ou dans le toluène.

p-p' distyrylbenzène.

Préparé selon ([28]) à partir de téréphtaldéhyde, substance difficilement accessible. Purification par deux cristallisations dans le toluène puis deux distillations sous vide poussé et deux cristallisations d'abord dans le toluène puis dans le benzène. F = 258°-260°. C'est une poudre très faiblement jaune.

Diphényl-1 -4 butadiène-1 -3.

Préparé selon ([29]) et purifié par trois recristallisations dans le toluène.

Di -(p-méthoxyphényl)-1 -4 butadiène-1 -3.

Préparé selon ([30]) et purifié par plusieurs recristallisations dans le toluène. F = 230° C. C'est une poudre blanche à forte fluorescence violette.

Tétraphényl-1 -1 -4 -4 butadiène-1 -3.

Préparé aisément par la méthode de VALEUR ([31]) à partir de substances vendues commercialement. Purification par deux recristallisations dans le toluène avec décoloration par du charbon actif, puis deux sublimations successives sous vide poussé et deux recristallisations dans le toluène. Le produit ainsi purifié est une poudre blanche à très forte fluorescence bleue.

Tétra (p-tolyl)-1 -1 -4 -4 butadiène-1 -3.

Préparé par déshydratation au moyen de l'acide sulfurique concentré et d'acide acétique, du glycol obtenu par condensation du bromure de *p*-tolylmagnésium sur le succinate d'éthyle. Purification par cristallisations dans le toluène et sublimations sous vide. Poudre microcristalline à reflets très légèrement verdâtres. F = 255° C comme indiqué par ([32]) qui avait obtenu ce composé par une méthode différente.

La préparation du tétrakis (*p*-méthoxyphényl)-1 -1-4-4 butadiène-1-3 par condensation du bromure de *p*-méthoxyphénylmagnésium sur le succinate d'éthyle a été tentée, mais n'a conduit qu'à des huiles incristallisables.

p-chlorostyrolène.

Le méthyl(*p*-chlorophényl) carbinol a été préparé avec un rendement de 90 % par condensation du bromure de *p*-chlorophénylmagnésium sur l'acétaldéhyde selon la méthode décrite dans ([33]) pour l'isomère *méta* de ce composé. $E_{0,5}$ = 76° C (*) ; n_D^{21} = 1,5440. La déshydratation de cet alcool par chauffage avec $KHSO_4$ selon ([33]) fournit le *p*-chlorostyrolène avec un rendement de 65 %. $E_{0,5}$ = 43° C ; n_D^{25} = 1,5650.

p-méthoxystyrolène.

Préparé selon ([34]) ; mais le rendement étant faible et le produit obtenu impur, ce composé a été plus commodément préparé selon ([35]).

α - vinylnaphtalène.

Le méthyl α naphtyl carbinol est préparé selon ([36]), puis il est déshydraté par chauffage avec $KHSO_4$ à 140° C sous 20 mm. ([37]). E_3 = 115° C. n_D^{20} = 1,6446.

α et β vinyltétralines.

Le mélange d'alcools α et β tétralyléthyliques (**) est aisément préparé selon ([38]) avec un rendement de 30-40 %. E_{15} = 170°-172° C. La déshydratation de ce mélange d'alcools par distillation sous vide sur potasse ([38]) fournit le mélange de vinyltétralines avec un bon rendement. n_D^{20} = 1,5675, E_{19} = 136° C.

(*) Nous notons $E_{0,5}$ le point d'ébullition sous 0,5 mm. Hg.

(**) Nous tenons à remercier M. le Professeur COLONGE d'avoir mis à notre disposition un échantillon d'alcools tétralyléthyliques.

Hexahydrobenzoate de bismuth.

Obtenu par action de l'acide hexahydrobenzoïque sur l'oxyde jaune de bismuth ([39]). La solution benzénique de ce sel a été décolorée par du charbon actif, puis évaporation du benzène à basse température sous vide. Le gel obtenu, jaune très pâle, est soluble dans le styrolène monomère. Le bismuth est dosé dans cette solution.

Naphténates de métaux lourds.

Les acides naphténiques commerciaux sont purifiés par l'intermédiaire de leurs sels de potassium et esters méthyliques. Seule la fraction des acides distillant de 115° à 130° C sous 0,5 mm. a été utilisée pour la préparation des naphténates de plomb.

Méthyltriphénylplomb.

Préparé ([40]) par action de CH_3MgI sur le chlorure de triphénylplomb ([41]) lui-même obtenu par action de HCl sur le tétraphénylplomb ([42]). Purification par cristallisation dans l'alcool. F = 60° C.

Triphénylbismuth.

Préparé ([43]) par action de C_6H_5MgBr sur $BiCl_3$. Purification par plusieurs cristallisations dans l'alcool. F = 78° C.

Polymérisations

Les conditions expérimentales indiquées dans (7) ont été à nouveau utilisées, c'est-à-dire polymérisations en tubes scellés à 50° C, en présence d'air et de 1 ‰ de peroxyde de benzoyle (*). Dans chaque cas, on a augmenté progressivement la concentration en hydrocarbure fluorescent jusqu'à la limite compatible avec l'obtention d'un plastique transparent.

Nous avons pu faire les remarques qualitatives suivantes en ce qui concerne l'aspect des plastiques et la variation des temps de polymérisation avec la nature de la substance dissoute et sa concentration :

a) les polymères de α vinylnaphtalène et ses copolymères avec le polystyrolène contenant du T.P.B. sont extrêmement fragiles et jaunissent quelles que soient les conditions de polymérisation. Les courants moyens débités par le P.M. ont été mesurés pour quelques-uns de ces polymères avant vieillissement, les rendements lumineux étaient alors satisfaisants ;

b) de même, les polymères du *p*-chlorostyrolène ou *p*-méthoxystyrolène renfermant du T.P.B. ne sont pas très stables et se colorent en jaune assez rapidement. Les scintillations produites dans une solution solide de T.P.B. dans le poly-*p*-chlorostyrolène sont faibles (il est connu que les substituants Cl diminuent la fluorescence) ;

c) avec le naphtalène dans le polystyrolène, on peut obtenir des masses bien transparentes renfermant jusqu'à 30 % de naphtalène ;

d) le di(*p*-méthoxyphényl)-1-4 butadiène-1-3, le pyrène (à une concentration supérieure à 1,5 %), et plus particulièrement le diphényl-1-4 butadiène-1-3 ralentissent considérablement la polymérisation du styrolène à 50° C (en présence de peroxyde de benzoyle). Alors que dans ces conditions la polymérisation avec 2 % de T.P.B. dure environ dix jours, avec 1 % de diphényl-1-4 butadiène-1-3, ce temps est porté à quarante jours. Pour une concentration supérieure, on obtient des masses caoutchouteuses.

Afin de déterminer l'influence sur l'intensité moyenne des scintillations du temps de polymérisation dans le cas du T.P.B., une solution à 1 % de ce composé dans le styrolène monomère (+ 1 ‰ de peroxyde de benzoyle) a été chauffée à 50° C. Des parties aliquotes ont été prélevées (avant chauffage), puis pendant le chauffage à intervalles de temps réguliers (*) dans un tube de verre à fond plat, ⌀ intérieur 18 mm., h = 20 mm. et les courants moyens débités par le P.M. mesurés dans les mêmes conditions que pour les plastiques (voir plus loin et fig. 3).

L'influence de la température de polymérisation sur les scintillations du système T.P.B. 2 %, polystyrolène, a été examinée dans l'intervalle 50-100° C. Les polymérisations effectuées au-dessus de 50° C ont été conduites sur les solutions dégazées et scellées sous vide. Le rendement lumineux passe par un maximum vers 70° C, mais les plastiques obtenus sont légèrement jaunes.

(*) Cette proportion de catalyseur a été considérablement réduite pour la préparation de « phosphores plastiques » de grandes dimensions (300 à 1.500 g.) afin d'éviter un emballement explosif de la polymérisation. Ces dernières ont été conduites en ampoules scellées sous vide poussé, ce qui permet d'éviter complètement la formation de bulles dans la masse. Tous les polymères obtenus ainsi renferment une certaine quantité de styrolène monomère résiduel qu'il est impossible d'éliminer complètement ([44]). Sa présence est préjudiciable à la stabilité des plastiques qui blanchissent et s'opacifient superficiellement. Après polymérisation à 50° C et démoulage, les plastiques sont « stabilisés » par un chauffage de 48 heures environ à 100° C sous vide dynamique de 10^{-3} mm. de Hg, afin d'éliminer (des couches superficielles au moins) ce styrolène monomère. Ce traitement n'a pas été appliqué aux plastiques utilisés dans cette étude.

(*) Prélèvements effectués tant que la viscosité du polymère le permettait.

La concentration en peroxyde de benzoyle dans le système polystyrolène-T.P.B. n'a pas d'influence notable sur les scintillations ; ce n'est qu'à la concentration de 1 % que l'on observe une légère diminution de I_c.

Essais au photomultiplicateur (P. M.)

On a utilisé (7) un photomultiplicateur R.C.A. 931 A sélectionné (photocathode type S_4) et mesuré les diverses amplitudes du courant moyen débité par le photomultiplicateur éclairé successivement par les divers barreaux fluorescents irradiés, dans une géométrie bien déterminée et fixe, par une source γ de ^{60}Co de 50 µc (*). Cette source est placée dans une enveloppe de laiton de 1 mm. d'épaisseur environ.

La sensibilité spectrale du photomultiplicateur utilisé (fig. 1 d'après (45), bien que connue d'une manière approximative seulement, laisse prévoir une bonne réponse entre 3.500 et 5.000 Å.

Sur les figures 7, 10, 12 et 15, on a indiqué les courants I_c correspondant aux scintillations provoquées dans les barreaux par le rayonnement de la source de ^{60}Co diminués du courant : 10.10^{-9} A correspondant au bruit de fond du photomultiplicateur à la tension de fonctionnement 1.200 V. Cette valeur du bruit de fond est restée constante au cours de toutes les mesures. Afin d'éviter des erreurs importantes dues à l'état de la surface fluorescente la plus éloignée du photomultiplicateur (7), ces surfaces ont toutes été dépolies par usure au moyen de toile émeri nº 2 (**).

Toutes les valeurs de I_c ont été obtenues avec des barreaux de 18 mm. de diamètre et de 20 mm. de hauteur posés directement sur la source de ^{60}Co.

Dans une autre série de mesures (***), on a comparé directement, dans la même géométrie, trois « phosphores plastiques » (ceux que les mesures précédentes indiquaient comme étant les meilleurs) à un monocristal d'anthracène ou de tolane de mêmes dimensions (ø 35 mm., h = 15 mm.). Les scintillations produites à 25° C dans ces plastiques et cristaux par une source de ^{60}Co (3×10^6 désintégrations/$mn/4\pi$) sont détectées par un photomultiplicateur E.M.I. 5060 (tension d'alimentation 900 V, température 25° C). Les impulsions provenant de ce P.M. sont amplifiées (gain 5.000), discriminées et comptées par une « échelle de 1.000 » (temps de montée des impulsions $I = 10^{-7}$ sec., temps de descente des impulsions $D = 10^{-6}$ sec., temps mort 5×10^{-5} sec.). On a tracé la courbe (fig. 20) du nombre C de coups/min. (bruit de fond du P.M. déduit) en fonction de la tension de discrimination V pour chacun des plastiques et cristaux. La hauteur moyenne des impulsions $\bar{V}$ est donnée par la relation (voir 51 par exemple) $\bar{V} = \frac{1}{I}\int c dV$ avec $I = C$ pour $V = 0$. D'après les courbes (fig. 20) et en prenant arbitrairement pour l'anthracène $\bar{V} = 100$, on trouve :

		$\bar{V}$
Monocristal de tolane		52
Stilbène 1 % + T.P.B. 1 % ..	dans le polystyrolène....	47
Stilbène 0,5 % + T.P.B. 0,5 %	dans copolymère αβ vinyltétralines 64 %.. styrolène (36 %)	42

Ces « phosphores plastiques » sont donc équivalents à un monocristal de tolane et ont une efficacité moitié environ de celle d'un cristal d'anthracène de mêmes dimensions.

Spectres de fluorescence

Les spectres de fluorescence peuvent être obtenus de deux manières schématisées sur la figure 21. Le spectre obtenu à partir d'un faisceau excitateur tel que (1) contient moins de bandes que celui obtenu à partir d'une excitation superficielle telle que (2). Cela se conçoit facilement, car la réabsorption est moindre dans le deuxième cas, ce qui permet d'observer un domaine d'émission plus étendu du côté de l'U.V. Pour une solution de T.P.B. dans le polystyrolène, par exemple, la réabsorption provoque un déplacement apparent du maximum de 300 Å environ (fig. 2). Les spectres donnés ont été obtenus par excitation superficielle par la raie 2.537 Å d'une lampe à résonance, séparée du reste du spectre au moyen d'un monochromateur construit en 1924 par Athanasiu (46), et projetée sur l'échantillon E. Un achromat quartz-fluorine projetait la lumière réémise sur la fente d'un spectrographe Hilger pour U.V. ouvert à F/10. Les temps de pose variaient de quelques minutes (pour le T.P.B.) à vingt heures (pour le copolymère vinyltétralines-styrolène). Les longueurs d'onde étaient repérées au moyen de spectres du fer et les plaques (Guilleminot-Superfulgur) passées au microphotomètre de Chalonge.

Nous avons choisi les temps de pose de façon que les densités se trouvent pour tout le spectre dans le

(*) Nous tenons à remercier M. Koechlin de la Division des Constructions Electriques qui a monté l'appareillage pour les essais au photomultiplicateur.

(**) Nous remercions M. Cante de la Division des Constructions Mécaniques qui a usiné la plupart des échantillons utilisés dans cette publication.

(***) Nous remercions M. Thommeret d'avoir mis à notre disposition l'appareillage pour « comptages par scintillations ».

domaine linéaire des courbes de noircissement, déterminées une fois pour toutes. Nous avons tenu compte de la dispersion du spectrographe et de la variation de la sensibilité de la plaque avec la longueur d'onde (47). En toute rigueur, il aurait fallu déterminer chaque fois (par des marques d'intensité) la sensibilité de la plaque utilisée. La méthode employée, plus rapide, nous a donné cependant des résultats quantitatifs bien suffisants pour l'objet de nos recherches.

Spectres d'absorption dans l'ultraviolet

Ces mesures ont été effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre électronique Jobin et Yvon, type « Algérie », des cellules de 1 cm. d'épaisseur et des solutions dans le dioxane purifié par plusieurs distillations sur sodium.

L'absorption propre du T.P.B. dans le polystyrolène a été déterminée sur une lamelle de 0,5 mm. d'épaisseur usinée dans une solution solide de T.P.B. (1 ‰) dans le polystyrolène, une lamelle de polystyrolène pur de même épaisseur étant utilisée pour l'étalonnage du spectrophotomètre. En raison des difficultés d'usinage de ces lamelles, cette mesure n'a pu être effectuée que dans le cas du T.P.B. Pour les autres hydrocarbures, les spectres d'absorption ont été déterminés sur leurs solutions dans le dioxane. Aucune correction n'a été faite pour tenir compte de la fluorescence des solutions.

Le coefficient d'absorption μ_c de divers plastiques fluorescents et du polystyrolène a été calculé (voir fig. 13) à diverses longueurs d'onde, à partir des mesures d'absorption effectuées sur deux lamelles polies, d'épaisseurs respectivement 1 cm. et 1 mm., cela afin d'éliminer les erreurs dues aux pertes par réflexions sur les faces d'entrée et de sortie des lamelles.

Remerciements

Nous tenons à remercier MM. Guéron, Hering et J. P. Mathieu pour tout l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Reynolds, Harrison et Salvini. — *Phys. Rev.*, 1950, **78**, 488.
(2) Kallmann H. — *Phys. Rev.*, 1950, **78**, 621.
(3) Ageno, Chiozzotto et Querzoli. — *Phys. Rev.*, 1950, **79**, 720.
(4) Schorr M. G. et Torney F. L. — *Phys. Rev.*, 1950, **80**, 474.
(5) Koski W. S. — *Phys. Rev.*, 1951, **82**, 230.
(6) Carlson T. et Koski W. S. — *Phys. Rev.*, 1952, **85**, 697.
(7) Pichat L. et Koechlin Y. — *J. Chimie Physique*, 1951, **48**, 225.
(8) Kallmann H. et Furst M. — *Phys. Rev.*, 1950, **79**, 857.
(9) Kallmann H. et Furst M. — *Phys. Rev*, 1951, **81**, 853.
(10) Furst M. et Kallmann H. — *Phys. Rev.*, 1952, **85**, 816.
(11) Ageno M. et Querzoli R. — *Nuovo Cimento*, 1952, **9**, 282.
(12) Krenz F. H. — Résultats non publiés, communiqués par l'auteur.
(13) Latest developments in scintillation counting. — *Nucleonics*, 1952, **10**, nº 3, 32-42. Rapporté par F. H. Wells. voir Addenda. — *Nucleonics*, 1952, **10**, nº 5, 50.
(14) Pringsheim P. — *Fluorescence and phosphorescence.* Interscience Publishers, 1949, New-York, p. 448
(15) Sponer H. et Nordheim. — *Ann. Disc. of the Faraday Soc.*, 1950, 19.
(16) Pullmann B. et A. — *Les théories électroniques de la chimie organique*, Masson, 1952, p. 463.
(17) *Ibid.*, p. 449.
(18) Sponer et Teller. — *Rev. of Modern physics*, 1941, **13**, 77.
(19) Pickett, Walter et France. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1936, **58**, 2296.
(20) Référence 14, p. 125.
(21) *Ibid.*, p. 348.
(22) Perrin F. — *Ann. de physique*, 1929, **12**, 169.
(23) Perrin F. — *Ann. de physique*, 1932, **17**, 283.
(24) Référence 14, p. 350.
(25) Colgate S. A. — *Rev. Sci. Instruments*, 1951, **22**, 346.
(26) Ramart-Lucas et Hoch. — *Ann. Chim.*, 1932, **27**, 207.
(27) Norris J. F., Thomas et Brown. — *Ber.*, 1910, **43**, 2940.
(28) Kaufmann. — *Ber.*, 1917, **50**, 515.
(29) *Organic Syntheses Coll.*, vol. II, 229.
(30) Hirshberg Y., Bergmann E. et Bergmann F. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1950, **72**, 5123.
(31) Valeur. — *Bull. Soc. Chim. France*, 1903, **29**, 687.
(32) Brand et Matsui. — *Ber.*, 1913, **46**, 2948.
Brand et Wendel. — *J. pr. Chemie*, 1927 (2), **115**, 349.
(33) Overberger G. G., Saunders J. H., Allen R. E. et Gander R. — *Organic syntheses*, 1948, **28**, 28.
(34) Walling C. et Wolfstirn K. B. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1947, **69**, 852.
(35) Sosa A. — *Ann. Chim.*, 1940, **14**, 5-120.
(36) Berger. — *Bull. Soc. Chim. France*, 1906 (3), **35**, 338.
(37) Zalkind et Zonis. — *J. Gen. Chem. U.R.S.S.*, 1936, **6**, 988.
(38) Colonge et Rochas P. — *Bull. Soc. Chim. France*, 1948, **15**, 827.
Rochas P. — *Thèse Ingénieur-Docteur*, Lyon, 1948.
(39) Picon. — *J. Pharm. Chim.*, 1928 (8), **8**, 207.
(40) Krause E. et Schmitz. — *Ber.*, 1919, **52**, 2152 ; *Ber.*, 1925, **58**, 430.
(41) Gilman H. et Robinson J. D. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1929, **51**, 3114.
(42) Foster L. S., Dix W. M. et Gruntfest I. J. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 1685.
(43) Classen et Ney. — *Ber.*, 1920, **53**, 2268.
(44) Ward A. L. et Roberts W. J. — *Styrene*, Interscience Publishers, New-York, 1951, p. 77.
(45) *R.C.A. Review*, 1949, **10**, 531.
(46) Athanasiu. — *Revue d'Optique*, 1925, p. 65.
(47) Vassy M. — *Science et technique photographique*, 1945, 252.
(48) Matheson L. A. et Boyer R. F. — *Ind. and Engineering Chemistry*, 1952, **44**, 867.
(49) Pesteil P. — Etudes à paraître
(50) De Boer, Houwink et Custer. — *Rec. Trav. Chim. P. B.*, 1933, **52**, 709.
(51) Sangster R. C. — Massachusetts Institute of Technology. *Technical Report*, nº 55, January 1, 1952.
(52) H. de Waard et Martini J. E. P. — *Physica*, 1952, XVIII, nos 8-9, 647.

LA DISSOCIATION ÉLECTROLYTIQUE DE L'ALUMINE EN SOLUTION DANS LA CRYOLITHE FONDUE

par Y. DOUCET
Faculté des Sciences de Dijon

Manuscrit reçu le 4-11-52

RÉSUMÉ

Les solutions d'électrolytes dans un sel fondu forment souvent des mélanges idéaux. Lorsqu'il y a un écart à l'idéalité, il peut quelquefois s'interpréter par une dissociation partielle justiciable de l'ancienne théorie d'Arrhénius.

Ainsi, l'alumine en solution dans la cryolithe fondue se dissocie en trois ions à la dilution infinie. Cette dissociation rétrograde rapidement quand la concentration croît, cependant il y aurait autant d'ions Al^{+++} libres que d'ions AlO^{+} à la cathode des bains électrolytiques industriels.

Mlle G. Sutra et M. E. Darmois (1) ont attiré l'attention sur le comportement idéal des solutions cryolithiques de nombreux oxydes et sels, en particulier de AlO_2Na. Si l'alumine Al_2O_3 ne suit pas la loi de Raoult il y a lieu de supposer une dissociation partielle variable avec la concentration, toutes autres causes de variation de l'activité étant éliminées. Une telle solution devient justiciable de la théorie d'Arrhénius et de la loi de dilution d'Ostwald. C'est ainsi que les auteurs ci-dessus ont calculé le coefficient de dissociation de l'alumine d'après les mesures cryoscopiques de Rolin (2) arrêtées à la molarité 0,4 environ. Depuis lors Rolin a poursuivi le tracé de la courbe cryoscopique jusqu'à l'eutectique cryolithe-alumine. Les calculs peuvent donc être repris sur une base beaucoup plus étendue et sans avoir à faire d'extrapolation.

Sur une telle étendue de concentrations et d'abaissements de température (de 0°65 à 65°), le critère d'idéalité n'est plus la loi de Raoult $\theta = \lambda\, m$. On sait que cette formule résulte d'une série d'approximations à partir de la relation :

$$\mathrm{Log}_e\, N_1 = \frac{L}{R}\left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right)$$

dans laquelle on suppose que la chaleur molaire de fusion L garde la même valeur pour la cryolithe pure à la température T_0 et pour la solution d'alumine à la température T. La concentration est exprimée par la fraction molaire du solvant N_1.

En faisant apparaître l'abaissement molaire de température θ/m on trouve la relation approchée :

$$\frac{\theta}{m} = -\lambda_1 \frac{\mathrm{Log}\, N_1}{m} + \frac{n\lambda\lambda_1}{T_0}\,\mathrm{Log}\, N_1$$

avec $\lambda_1 = RT_0^2/L \quad \lambda = \lambda_1 M_1/1000$.

Si la molécule se dissocie en n ions, la molarité effective n'est plus m mais $m.n$ et N_1 s'écrit :

$$N_1 = \frac{1.000}{1.000 + M_1\, m\, n}$$

La courbe θ/m logarithmique ne part pas de l'origine tangentiellement à la droite de Raoult $\theta/m = \lambda$. Pour $m = 0$ la pente de la tangente est :

$$\frac{d}{dm}\left(\frac{\theta}{m}\right)_0 = -\,n\,\lambda\left(\frac{M_1\, n}{2.000} + \frac{\lambda\, n}{T_0}\right)$$

Elle augmente rapidement avec n. La cryoscopie de l'alumine indique trois ions à l'origine. Avec $\lambda = 41$, $T_0 = 1279$ et $M_1 = 210$, il vient :

$$\frac{d}{dm}\left(\frac{\theta}{m}\right)_0 = -\,50{,}6$$

c'est dire qu'on s'éloigne rapidement de l'horizontale de Raoult. Le calcul du coefficient de dissociation doit se faire d'après la courbe logarithmique.

Si on extrapole à l'origine la courbe expérimentale $\theta/m = f\,(m)$ tracée seulement pour les valeurs de m *plus grandes* que 0,02 on trouve qu'elle passe par $2\,\lambda$. Nous avons transposé dans l'échelle logarithmique en calculant N_1 avec deux ions. Voici le tableau de résultats d'après les nombres expérimentaux de Rolin. La première colonne donne les poids p d'alumine (M = 102) dissout dans 175 g. de cryolithe.

p	m	Log N_1	θ	1.000/T
0,4	0,0224	0,0041	1°58	0,7829
0,6	0,0336	0,0057	2°15	0,7832
0,8	0,0448	0,0081	2°80	0,7836
1	0,0560	0,0101	3°50	0,7841
1,5	0,0841	0,0151	5°25	0,7851
2	0,1120	0,0200	6°75	0,7861
4	0,224	0,0390	12°4	0,7895
4,5	0,251	0,0435	15°	0,7911
6	0,336	0,0573	17°3	0,7925
8	0,447	0,0747	22°1	0,7956
9,4	0,527	0,0868	25°	0,7974
10	0,560	0,0917	27°5	0,7990
12,5	0,700	0,1119	30°5	0,8009
15	0,840	0,1312	36°5	0,8048
17,5	0,980	0,1500	41°	0,8077
20	1,120	0,1674	43°1	0,8091
23	1,288	0,1878	50°	0,8136
28,3	1,583	0,2214	60°	0,8203
37,1	1,798	0,2443	65°	0,8237

Dans la représentation log N_1 contre 1/T les points s'alignent très correctement sur une même droite, sauf aux grandes dilutions où il apparaît plus de deux ions.

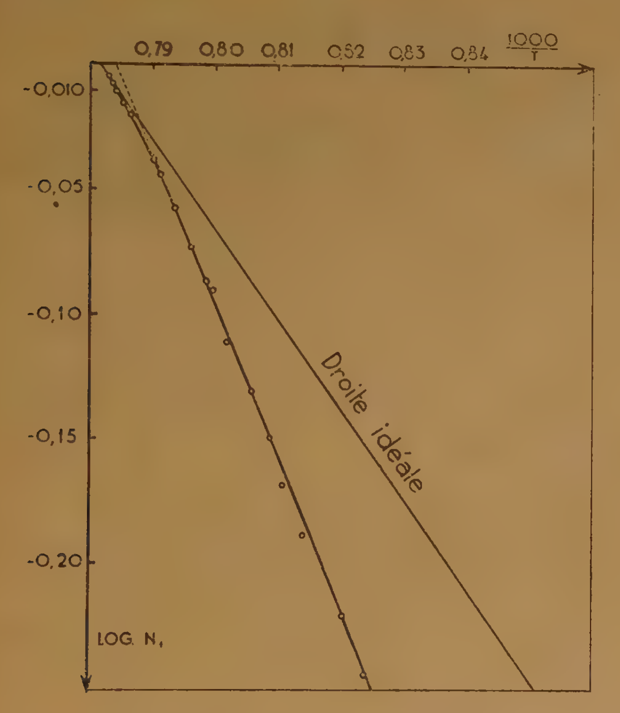


Fig. 1. — La droite idéale est calculée avec deux ions, Les points expérimentaux s'alignent sur une autre droite à cause de la dissociation partielle.

Mais la pente de cette droite n'est pas L/R, précisément à cause de la dissociation partielle. Le nombre de particules n (qui est le facteur i de Van't Hoff) doit être tel que log N_1, pour une valeur donnée de 1/T, doit avoir son point figuratif sur la droite idéale.

$$\mathrm{Log}_{10}\left(\frac{1.000}{1.000 + 210\, m.n}\right) = 2{,}843 - \frac{3.636}{\mathrm{T}}$$

Entre m et T existe une relation expérimentale — d'ailleurs linéaire jusqu'à $m = 0{,}1$ —. L'équation ci-dessus donne donc n pour chaque valeur de m. C'est la première ligne du tableau suivant :

m	0,005	0,010	0,05	0,1	0,5	1	1,5	1,8 (e.)
n ...	2,47	2,25	1,65	1,50	1,25	1,16	1,13	1,115
α	0,760	0,660	0,364	0,292	0,148	0,107	0,089	0,0798
β	0,934	0,894	0,786	0,712	0,542	0,495	0,453	0,441
K ...	0,0120	0,0128	0,0104	0,0120	0,0128	0,0129	0,0129	0,0125

Le nombre de particules parti de 3 tombe rapidement à 1,5. Puis la décroissance est plus lente, dans l'eutectique 100 molécules d'alumine donnent 111 particules.

Pour expliquer cette variation on pourrait envisager une dissociation suivant le schéma :

$$Al_2O_3 \leftrightharpoons AlO_2^- + Al^{+++} + O^{--}$$

suggéré par Rolin. Mais Mlle G. Sutra et M. E. Darmois ont montré que cet équilibre n'obéit pas à la loi d'action de masses même aux faibles molarités.

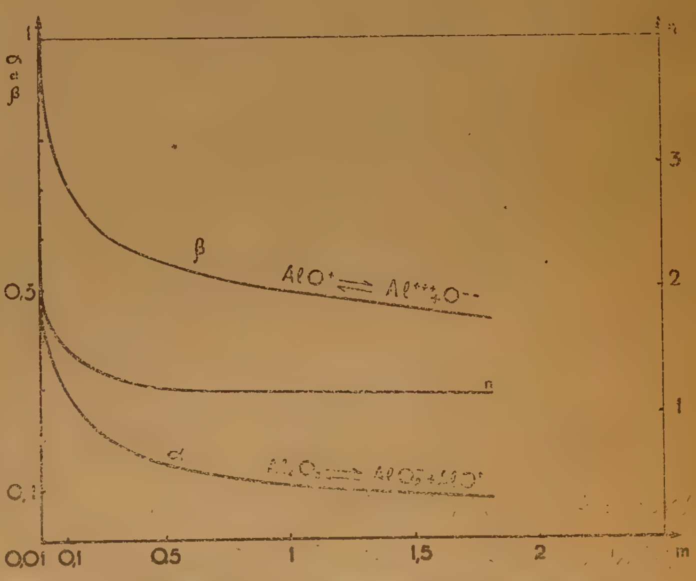


Fig. 2. — L'alumine est peu dissociée, mais le coefficient β de AlO^+ étant plus grand que celui de Al_2O_3, il y a tout de même une quantité importante d'ions Al^{+++}.

La deuxième hypothèse consiste à admettre une ionisation en échelon. D'abord :

$$Al_2O_3 \leftrightarrows AlO_2^- + AlO^+$$

avec un coefficient de dissociation α et une constante K_1 :

$$K_1 = \frac{m\,\alpha^2}{1-\alpha}$$

Et ensuite :

$$AlO^+ \leftrightarrows Al^{+++} + O^-$$

avec un coefficient β et une constante K_2.

$$K_2 = \frac{m\,\alpha\,\beta^2}{1-\beta}$$

Le nombre de particules est :

$$n = 1 + \alpha\beta + \alpha$$

Gardons la valeur $K_2 = 0{,}05$ trouvée pour les faibles concentrations par les auteurs cités. Les deux dernières équations donnent α et β en fonction des valeurs expérimentales de n. Connaissant α on obtient pour K_1 les nombres de la dernière ligne du tableau précédent. A part un seul point (pour $m = 0{,}05$) tous ces nombres sont compris entre 12 et $12{,}9.10^{-3}$. Cette constance remarquable vérifie l'hypothèse de départ. La variation de α, coefficient de dissociation du premier équilibre, suit une loi qui rappelle celle de n : décroissance très rapide de 1 à 0,3 (pour $m = 0{,}1$) puis beaucoup plus lente. La variation du coefficient β du second équilibre est bien moins rapide. Pour $m = 0{,}1$ il vaut encore 0,7, et 0,4 pour la concentration eutectique. Il en résulte que les ions Al^{+++} existent même à des concentrations importantes.

Les mélanges utilisés dans les fours électrolytiques ont une concentration en alumine qui équivaut environ à $m = 1$. On a $\alpha = 0{,}107$ et $\beta = 0{,}495$. Les concentrations des cations sont :

$$[AlO^+] = 0{,}054 \qquad [Al^{+++}] = 0{,}053$$

L'aluminium recueilli à la cathode proviendrait pour autant de la décharge directe des ions Al^{+++} que des ions AlO^+.

Ainsi se trouve confirmée et précisée numériquement, la théorie de l'électrolyse de l'aluminium établie par Rolin.

BIBLIOGRAPHIE

(1) G. Sutra et E. Darmois. — *Communic. Soc. Fr. de Phys.*, 15/XII/50 ; *J. de Phys. & Rad.* (1951), **12**, p. 98 S.

(2) M. Rollin. — *Thèse Paris*, n° 3217, Masson éditeur, 1951.

OBSERVATIONS CONCERNANT LA CROISSANCE HÉLICOIDALE DES CRISTAUX DE CARBURE DE SILICIUM

par S. AMELINCKX
Laboratoire de Cristallographie, Rozier, 6, Gand, Belgique

Manuscrit reçu le 4-11-52

RÉSUMÉ

Nous donnons quelques résultats nouveaux de l'examen microscopique et interférométrique des cristaux de carbure de silicium. Les stades initiaux de l'enroulement en spirale ont été observés et prouvent l'exactitude du mécanisme de Frank. A l'aide d'interférences des spirales, due à la même ligne de dislocation, ont été observées des deux côtés de certains cristaux.

Des méthodes sont décrites pour employer les interférences internes pour des mesures de marches en général et de marches résiduelles en particulier.

Des observations qui peuvent être interprétées logiquement comme dues à un générateur de Frank-Read sont signalées.

---

1. Introduction.

Dans des communications précédentes (1) nous avons donné les résultats d'examens microscopiques et interférométriques des faces *c*(00.1) de carbure de silicium en rapport avec la croissance hélicoïdale. Dans le présent travail, quelques résultats particuliers intéressants sont discutés, ainsi que quelques procédés expérimentaux permettant la mesure précise de la hauteur de gradins.

2. Quelques figures de croissance remarquables.

a) Jusqu'à présent tous les clichés de spirales publiés en donnent l'aspect dans une phase avancée de leur développement ; c'est ainsi qu'on les observe pratiquement toujours. Par exception, nous avons eu l'occasion d'en trouver dans leur stade initial. Le cliché 1 montre différents stades de l'enroulement : une arête exposée pratiquement droite est visible en *(a)* ; un stade un peu plus avancé se voit en *(c)*, tandis qu'en *(b)* la spirale est déjà plus ou moins développée. Ces observations prouvent que les phases successives du développement sont comme représentées par le schéma de la figure 8, ce qui est exactement ce qu'on doit trouver d'après la théorie de Frank (2). L'hypothèse de Buckley (3) d'après laquelle des mouvements tourbillonnaires dans la vapeur ou la solution sursaturée seraient responsables de la formation des spirales n'est certainement pas en mesure de donner une explication logique de ces observations. D'ailleurs la présence de spirales ayant leurs centres sur la même perpendiculaire à deux faces opposées d'un cristal s'explique également très difficilement d'après les suggestions de Buckley. La critique de cet auteur doit donc être considérée comme non fondée.

Fig. 8. — Différents stades dans l'enroulement en spirale de l'arête exposée.

Le même cliché permet en outre d'estimer la valeur de ρ_c. En effet on a :

$$\Delta = v_\infty \, . \, t \, ; \qquad \theta = \omega \, . \, t \, ; \qquad \omega = v_\infty / 2\rho_c$$

d'où l'on conclut :

$$\rho_c = \Delta / 2\theta$$

ρ_c = rayon du germe critique.
Δ = distance de laquelle l'arête droite s'est déplacée partant de sa position initiale.
θ = angle duquel l'arête s'est tournée à partir de sa position initiale.

On trouve :

$\Delta \simeq 0{,}1$ mm. ; $\theta \simeq 6\Pi$ donc $\rho_c \simeq 2$ à 3 micron

b) La présence de spirales de croissance des deux côtés du cristal a déjà été signalée pour l'iodure de cadmium (4) et pour les rubis synthétiques (5). Dans ces cas, les centres des spirales, qui ont même signe, se trouvent très souvent sur une perpendiculaire commune à ces faces, prouvant ainsi qu'une même dislocation en est à la base. Des observations similaires ont pu être faites sur le carborundum. La photo 3 montre une spirale simple et double respectivement sur la face supérieure et inférieure, la dernière spirale étant visible par interférence. Sur le cliché 4, une dislocation dominée est visible sur la face supérieure, ainsi qu'une spirale dominante sur la face inférieure. L'agrandissement montre en détail les centres des spirales. Les interférences permettent

de plus de conclure que les deux spirales ont la même hauteur de marche. En effet, on voit tout de suite que la même différence de phase est produite par une marche de la spirale inférieure et par un gradin de la spirale supérieure dont la hauteur est de 105 Å.

c) La photo 6 représente un groupe linéaire de onze dislocations toutes de même signe et de même force. Elle illustre d'une façon étonnante le schéma prévu théoriquement par F.-C. Frank [fig. 7, p. 315 de son mémoire ([6])]. Plusieurs phases de l'échange des centres sont distinctement visibles. Un fait assez étonnant est que toutes les dislocations ont même vecteur de Burgers (± 250 Å), comme on peut le déduire du fait qu'il n'y a pas formation de marches résiduelles lors de la rencontre des fronts de croissance issus respectivement de ces spirales et de la spirale simple.

3. Générateur de Frank-Read.

Récemment, Griffin ([7]) a publié des figures de croissance qu'on peut interpréter logiquement en considérant les dislocations, origine des spirales, comme produites par un générateur de Frank-Read ([8]).

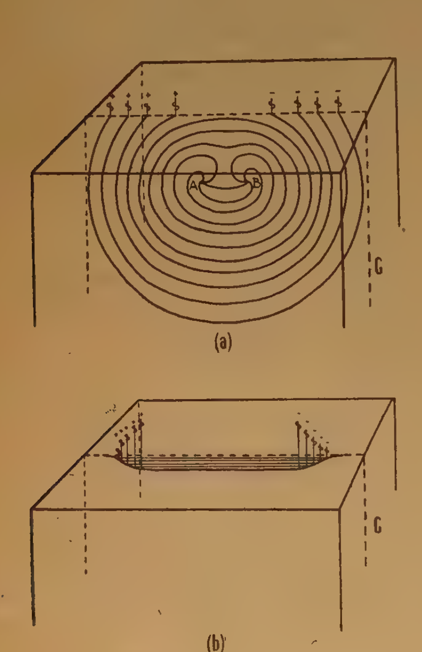


Fig. 9. — Schéma montrant la création de groupes de dislocations de signe opposé à partir d'un générateur de Frank-Read.

Nous avons également trouvé sur le carborundum des figures de croissance qui donnent des indications dans ce sens. Examinons en effet la photo 7. Elle représente deux groupes de huit spirales de signe opposé ; la hauteur du gradin de chacune des spirales est de 7.5 Å. On a donc affaire à deux systèmes de huit dislocations et de signe opposé. Il paraît étonnant de trouver exactement le même nombre de dislocations dans chaque groupe. Ceci devient logique quand on accepte que les dislocations sont produites par un générateur de Frank-Read. Supposons en effet [fig. 9 *(a)*] un plan de glissement G dans lequel se trouve la partie AB d'une dislocation dont le vecteur de Burgers est également situé dans ce plan.

Sous l'influence d'une faible tension interne, seule la portion AB de la dislocation peut se déplacer et générer successivement plusieurs dislocations en anneau, par un mécanisme tout à fait analogue à celui de la croissance d'un cristal à partir de deux dislocations de signe opposé. Quand ces cercles coupent la surface du cristal, des paires de dislocations de signe opposé et à caractère partiellement hélicoïdal émergent.

Ces anneaux étant générés dans un plan de glissement, leur intersection avec la surface doit donner des points d'émergence situés suivant l'intersection du plan de glissement et de la surface. La topographie de la surface doit donc être comme représentée par la figure 9 *(b)*.

La figure observée s'explique logiquement si on considère ces huit paires de dislocations comme résultantes d'anneaux produits par un générateur de Frank-Read.

L'observation décrite peut donc être interprétée comme un argument en faveur du mécanisme de Frank et Read.

Des systèmes de dislocations de signe contraire ne s'observant qu'exceptionnellement sur le carborundum, nous pouvons en conclure que des générateurs Frank-Read potentiels ne sont que rarement actifs. Des observations sur des rubis synthétiques suggèrent que le phénomène se produit beaucoup plus souvent dans ces cristaux.

4. Méthodes de mesure basées sur les interférences dans des couches minces.

Nous avons déjà signalé précédemment ([1]) que très souvent des faces *c*(00.1) de SiC montrent des régions qui ne sont couvertes que d'une mince couche cristalline, qui donne lieu à des interférences. Quand des gradins traversent ces régions, celles-ci auront une section comme représentée par la figure 10 ([1]). Ce sont en fait des interféromètres. L'intensité de la lumière monochromatique qu'elles réfléchissent est donnée par une expression de la forme :

$$I(n) = A\left[1 + \cos\frac{4\pi\mu}{\lambda}(d_0 - nh)\right]$$

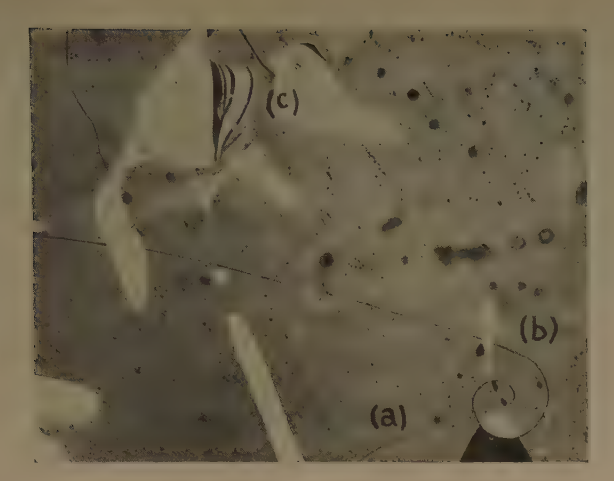


Fig. 1.



Fig. 2.



Fig. 3.

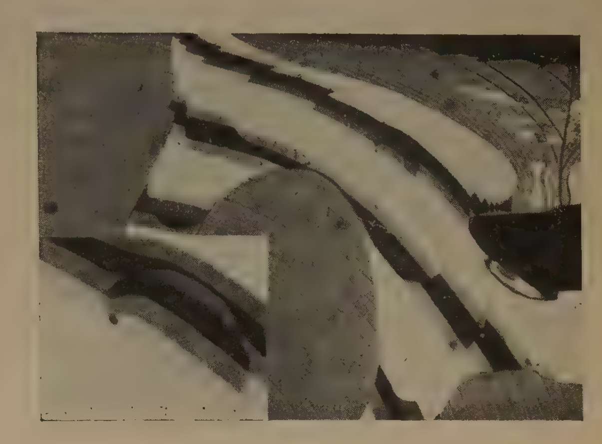


Fig. 4.

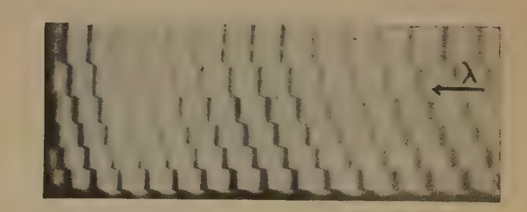


Fig. 5.

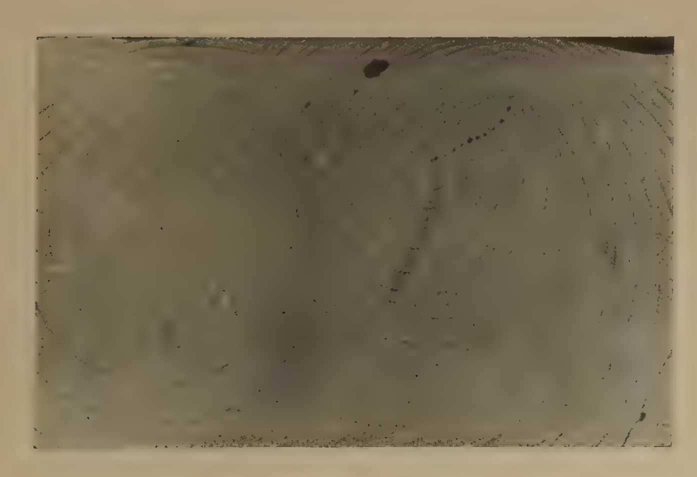


Fig. 6.

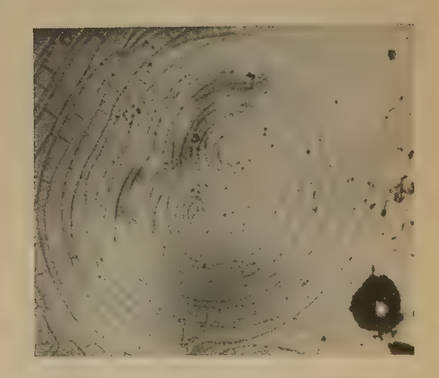


Fig. 7.

Les valeurs de $I(n)$ ne sont mesurables que pour des valeurs entières de n. La mesure des intensités réfléchies donne dans un diagramme (I, d) des points isolés (à des intervalles de $d = nh$; n = entier)

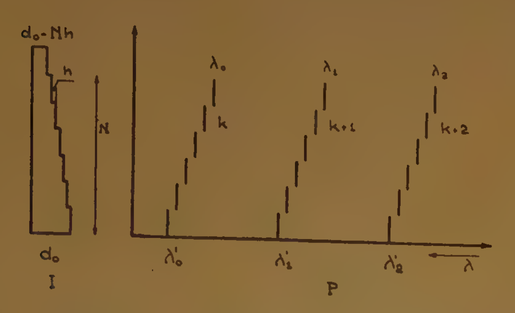


Fig. 10. — Schéma de l'interféromètre constitué par une couche mince traversée par des gradins (I = interférométrie ; P = plaque photographique).

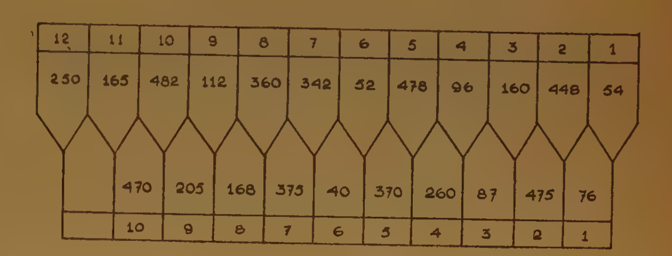
qu'on peut raccorder par une courbe sinusoïdale qui représenterait l'intensité en fonction de l'épaisseur, si celle-ci variait d'une façon continue. La période de cette courbe correspond à une différence de marche de $\lambda/2$ (λ = 5.470 Å). Le nombre d'intervalles $(n + \varepsilon)$ dans une période permet le calcul de h :

$$h = \lambda/2\mu\ (n + \varepsilon)$$

Cette méthode est une forme plus raffinée de la méthode que nous avons employée déjà pour la mesure de vecteurs de Burgers [1]. Le raffinement est dû à Forty [4] qui a employé la méthode dans l'étude de l'iodure de cadmium pour des mesures analogues. Nous l'avons maintenant adaptée pour la mesure de marches résiduelles. Nous l'illustrerons à l'aide de l'exemple de la figure 2 qui est une reproduction positive de la zone que nous allons considérer. Sur le négatif du cliché, on mesure les transmissions (D) à l'aide d'un microphotomètre, pour les régions successives des deux côtés de la ligne en zig-zag. Les valeurs obtenues (en 500e) sont données par le tableau de la figure 11 *(a)*. Nous portons ces valeurs sur deux diagrammes de sorte que les points qui se rapportent à des régions qui portent le même numéro, ont même abscisse, et nous traçons les sinusoïdes qui joignent les points obtenus, ce qui donne la figure 11 *(b)*. Remarquons qu'il y a une différence de phase (φ) entre les deux sinusoïdes. Celle-ci est évidemment due à la marche résiduelle qui sépare deux régions de même numéro. Quand plusieurs périodes sont visibles, φ peut être évalué d'une façon précise. La hauteur de la marche résiduelle est alors donnée par l'expression $h = \frac{1}{2}\varphi\lambda$ (φ exprimé en fraction de période). Dans le cas considéré $\varphi = 0{,}115$, ce qui donne h = 310 Å.

5. Méthode du spectre cannelé pour l'évaluation des gradins.

Les méthodes de Tolansky [9] nécessitent l'argenture de la surface ; de plus, il faut que la surface soit telle qu'on puisse y appliquer en position favorable un plan de référence. La méthode décrite dans le paragraphe précédent ne présente pas cet inconvénient ; elle n'est toutefois appliquable que quand on dispose dans la zone d'interférence d'un nombre



12	11	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1
250	165	482	112	360	342	52	478	96	160	448	54
	470	205	168	375	40	370	260	87	475	76	
	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1	

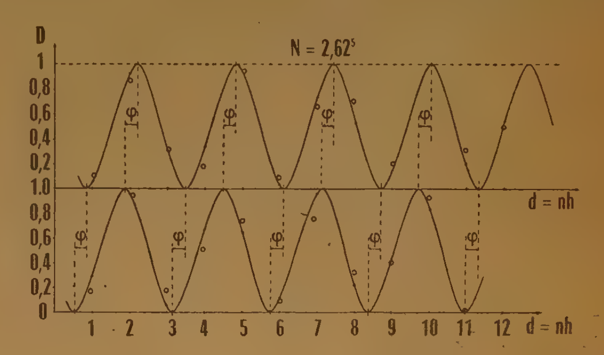


Fig. 11. — Résultats des mesures à effectuer pour évaluer une marche résiduelle.

suffisamment grand de gradins, sinon la précision en souffre, la mesure peut même devenir impossible. Dans ce dernier cas, la méthode suivante peut être appliquée. On projette l'image de la zone d'interférence sur la fente d'un spectrographe, en employant de la lumière blanche, ce qui donne un spectre cannelé. Les franges noires sont moins fines que les franges à réflexions multiples (*Fringes of Equal chormatic order*, de Tolansky). Elles sont pourtant suffisamment fines pour permettre la mesure de gradins d'une hauteur de 100 Å ou plus, quand la couche est assez mince et quand un gradin seulement traverse la zone d'interférence. Quand plusieurs gradins de même hauteur sont présents les possibilités augmentent en conséquence.

L'interprétation se fait de la façon suivante. On mesure en haut et en bas du spectre les longueurs d'ondes ($\lambda_0, \lambda_1, \ldots$) correspondants aux franges (fig. 10) et on compte le nombre de gradins N. Si k, $k + 1, \ldots$

sont les ordres d'interférences des franges considérées, on a :

$$2\, d_0 \mu = k\, \lambda'_0 = (k+1)\, \lambda'_1 = (k+2)\, \lambda'_2 = \ldots$$
$$2\, (d_0 - Nh) = k\, \lambda_0 = (k+1)\, \lambda_1 = (k+2)\, \lambda_2 = \ldots$$

(μ = indice de réfraction du carborundum).

Ces expressions permettent de calculer les valeurs de k.

On en déduit :

$$d_0 = k\, \lambda'_0/2\mu = \lambda'_1\, \lambda'_0/2\mu\, (\lambda'_0 - \lambda'_1)$$

et :

$$h = k\, (\lambda'_0 - \lambda_0)/2\, N\mu$$

formules qui permettent de calculer h et en même temps l'épaisseur de la couche mince d_0. La figure 5 montre un exemple d'interférogramme de ce genre.

Remerciements

J'exprime toute ma reconnaissance au Professeur Dr. W. Dekeyser pour ses encouragements et pour l'intérêt qu'il a porté à cette étude, qui fait partie des recherches subsidiées par le « Centre National Belge de Chimie-Physique Moléculaire ».

Je remercie également la « Société d'électro-chimie, d'électro-métallurgie et les aciéries électriques d'Ugin pour l'aimable envoi d'échantillons de SiC.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Amelinckx S. — *J. Chim. Phys.* (1951), **48**, 475 ; (1952), **49**, 411.
(2) Frank F. C. — *Disc. of the Farad. Soc.* (1949), n° 5, 48.
(3) Buckley H. E. — *Zeitschr. f. Electrochemie* (1952), **56**, 275.
(4) Forty A. J. — *Phil. Mag.* (1952), **43**, 72 ; **43**, 377.
(5) Amelinckx S. — *Comptes Rendus* (1952), **234**, 1793.
(6) Burton W. K., Cabrera N. et Frank F. C. — *Phil. Trans. Roy. Soc. A* (1951), **243**, 299.
(7) Griffin L. J. — *Phil. Mag.* (1952), **43**, 827.
(8) Frank F. C. et Read T. W. — *Phys. Rev.* (1950), **79**, 722.
(9) Tolansky S. — *Multiple Beam Interferometry of Surfaces and thin films*, O. U. P., London (1948).

RECHERCHES SUR LA SÉRIE LYOTROPE

par Mme A. DOBRY

Institut de Biologie physico-chimique, Paris

Manuscrit reçu le 4-11-52

SOMMAIRE

L'addition de divers sels minéraux à un mélange d'eau et d'un solvant organique volatil modifie la tension de vapeur de ce mélange. Les sels à action lyotrope positive (sels dissolvants) diminuent cette tension, les sels à action négative (précipitants) l'augmentent. La grandeur de cette diminution ou de cette augmentation dépend de la position du sel dans la série de HOFMEISTER. On retrouve le classement normal. La variation de la tension de vapeur peut ainsi servir à classer les sels suivant leurs propriétés lyotropes.

Les effets dits lyotropes sont de nature très variée. Ils se manifestent par des variations dans le pouvoir floculant des sels, par une action sur la viscosité des solutions macromoléculaires, par une augmentation du pouvoir solvant de l'eau et dans de nombreux cas encore.

L'interprétation des effets lyotropes est encore controversée. Parmi les difficultés qu'elle rencontre l'une des plus graves est le manque de chiffres. L'action lyotrope n'est pas en général représentée par un nombre. Le plus souvent elle permet seulement d'établir un classement des ions tel que :

$$SCN > I > Br > NO_3 > Cl > SO_4$$

Mais ces inégalités ne suffisent pas si l'on veut mettre l'action lyotrope en rapport avec d'autres propriétés numériques telles que le rayon, la charge ou l'hydratation des ions. Aussi divers auteurs, tels que BUCHNER (1), BRUINS (2), MERCKEL (3) ont cherché à caractériser l'action lyotrope de chaque ion par un nombre *(Lyotrope Zahlen)*. BUCHNER, par exemple, a donné le tableau suivant :

F	4,8	NO_3	11,6
IO_3	6,25	ClO_4	11,8
BrO_3	9,55	I	12,5
ClO_3	10,65	CNS	13,25
Br	11,3		

par rapport aux ions SO_4 et Cl qu'il pose arbitrairement égaux respectivement à 2 et à 10. BRUINS a renversé l'ordre et pris d'autres unités :

$Fe(CN)_6$	203	ClO_3	78
SO_4	148	Br	72
BrO_3	86	I	64
Cl	84		

Mais tous ces nombres sont calculés d'après l'influence des sels sur la floculation ou la viscosité de l'agar ou de la gélatine. Il est donc impossible de les interpréter, car il n'existe aucune théorie quantitative de la floculation et les causes de la viscosité sont obscures. Les « Lyotrope Zahlen » permettent assurément de préciser le classement fait auparavant par de simples inégalités, mais ils conservent le défaut de se rapporter à des propriétés indéfinissables.

J'ai pensé qu'il serait préférable de définir l'action lyotrope par un phénomène aussi simple que possible, ne faisant intervenir que des substances chimiques à petites molécules et de propriétés constantes, phénomène facilement interprétable et pouvant entrer dans le calcul théorique. Les essais de DUCLAUX et de DURAND-GASSELIN étaient un premier pas dans cette direction, puisqu'ils ont étudié la solubilisation dans l'eau de corps tels que la méthyléthylcétone et l'alcool butylique. Mais ces expériences n'ont pas conduit à des nombres et d'ailleurs la solubilité n'est pas encore une propriété très simple.

Ces expériences avaient montré que l'addition de sels placés à une extrémité de la série lyotrope (notamment de perchlorates) augmentaient beaucoup la solubilité dans l'eau de diverses cétones et alcools, tandis que les sels placés à l'autre extrémité (notamment sulfates) la diminuaient par l'effet ordinaire de précipitation saline. Il était probable que les derniers augmenteraient la pression partielle de la vapeur du liquide organique dans sa solution aqueuse, tandis que les premiers la diminueraient. Une variation de tensions de vapeur est une variation d'activité thermodynamique, grandeur numérique, dont la signification est bien claire.

L'expérience a montré en effet que l'on retrouve de cette manière la série lyotrope. Mon but étant seulement de mettre en évidence cette relation, je n'ai pas cherché une grande précision : il suffisait de la rendre évidente. J'ai pris comme réactifs l'acétone et le méthanol, plus rarement le nitrile acrylique et l'acétate d'éthyle ou de méthyle.

Le méthanol et surtout l'acétone ont une pression de vapeur très supérieure à celle de l'eau, de telle

manière qu'il suffit, à l'ordre d'approximation cherché, de mesurer la pression de vapeur totale de la solution aqueuse sans chercher les pressions partielles. Par exemple, une solution d'acétone à 14 % en volume dans l'eau a, à 20°, une pression totale de 6,7 cm. de mercure. En présence de $(NH_4)_2SO_4$ cette pression monte à 18 cm. de mercure (pression d'acétone pure), en présence de $ZnCl_2$ saturé elle tombe à 0. La pression de vapeur d'eau pure étant 1,75 cm. et étant toujours diminuée par la présence de l'acétone et par celle du sel et indépendamment de sa nature, nous pouvons ne pas en tenir compte.

Le mode opératoire a été choisi aussi simple que possible. L'appareil est un tube barométrique muni d'un robinet à sa partie supérieure. La partie inférieure de ce tube est réunie par un tube en caoutchouc avec une boule mobile en verre. L'appareil de mesure étant rempli de mercure, le déplacement vertical de la boule permet une variation du niveau de mercure dans le tube barométrique. Par le robinet on introduit dans le tube le mélange à étudier et par l'abaissement de la boule on établit le vide au-dessus de mercure et le liquide. Les gaz dissous dans le liquide se dégagent et lorsque le vide est supprimé, ne s'y redissolvent que très lentement. On les évacue par le robinet. Après plusieurs dégazages, la différence de niveaux dans le tube et dans la boule se fixe. Une correction est faite pour la hauteur de la colonne liquide au-dessus de mercure. La température du laboratoire étant très régulière, aucun dispositif thermostatique n'a été installé. Les expériences faites pendant quelques heures sont (à la précision cherchée) parfaitement comparables.

On fait d'abord la détermination de la pression barométrique, puis de la pression de vapeur du mélange d'eau et du solvant organique et, finalement, de la pression de vapeur du mélange de la solution saline et du liquide organique (prises dans les mêmes proportions volumétriques).

Les sels sont employés en général en solution saturée à température ambiante (vers 20°). 6 cm³ d'eau ou de la solution saturée sont mélangés avec 1 cm³ d'acétone, d'alcool, etc.

L'action lyotrope est exprimée par le rapport :

$$\Delta = 100 \frac{p_0 - p_s}{p_0}$$

où p_0 est la pression de vapeur du mélange de 6 cm³ d'eau et de 1 cm³ de liquide volatil et p_s celle du mélange ternaire. Ce rapport est positif si la pression de vapeur est diminuée (action lyotrope positive), et négatif si elle est augmentée (précipitation saline). Voici les résultats obtenus : (voir tableaux I, II, III.)

Avec l'éther, le chloroforme, le tétrachlorure de carbone l'expérience n'est pas possible, les solutions

Tableau I

(Acétone)

	Δ		Δ
$ZnCl_2$	100	Na_2SO_4 1/2 saturé	— 11,7
Cd $(Tl\ Br_4)_2$	95	NaCl 1/2 saturé	— 21
CaI_2	89	Acétate de Na	— 76,2
$Mg(ClO_4)_2$	80	Formiate de Na	— 273*
$Ba(ClO_4)_2$	52	Formiate de K	— 273*
Salicylate de Na	41	$(NH_4)_2SO_4$	— 273*
$Mg(SCN)_2$	30	$CaCl_2$	— 273*
$NaClO_4$	20		
$Mg(F_3CCOO)_2$	30		
$Th(NO_3)_4$	19		
		* démixtion	

Tableau II

(Méthanol)

$ZnCl_2$	100	NaCl 5/6 saturé	— 5,4
$Gl(ClO_4)_2$	100	Acétate de Na	— 16,2
$Zn(ClO_4)_2$	91	Formiate de Na	— 20,7
$Cd(ClO_4)_2$	55	$(NH_4)_2SO_4$	— 34,2
$Mg(ClO_4)_2$	44	Formiate de K	— 85
$NaClO_4$	23		
NaI	23		
$Ba(ClO_4)_2$	20		
$Al(ClO_4)_3 . Al_2O_3$	20		
NH_4SCN	13		
$CaCl_2$	5		

Tableau III

(Acétate de méthyle)

$Mg(ClO_4)_2$	65	$CaCl_2$	— 31
NH_4SCN	27		

salines n'étant pas miscibles avec ces solvants organiques. Le seul phénomène possible est la précipitation saline, qui diminue encore une solubilité déjà très petite.

Quelques grossiers qu'ils soient, ces essais mettent parfaitement en évidence l'action lyotrope. Les sels se rangent dans l'ordre normal. La seule exception est le chlorure de zinc, qui en tant que chlorure, devrait occuper une position moyenne. Mais on sait que ce n'est pas un véritable chlorure, mais un chlorozincate de zinc, analogue aux iodomercurates, bromothallates, dont l'action lyotrope a déjà été établie dans d'autres cas ([5]).

Les chiffres ne sont pas comparables entre eux puisque les concentrations moléculaires ne sont pas les mêmes. Aussi n'est-il pas possible d'en tirer des chiffres analogues aux « Lyotrope Zahlen ». La raison pour laquelle on a travaillé avec des solutions saturées

et non avec des solutions équimolaires est la suivante : l'action solubilisante ne se manifeste vis-à-vis des corps macromoléculaires dans la plupart des cas qu'en solution saturée. Une faible dilution provoque une perte totale de cette action. Une comparaison de l'action lyotrope est donc préférable en solution saturée.

Néanmoins, on peut faire quelques remarques sur le mode d'action de sels à la suite des données obtenues.

Discussion.

Il semble au premier abord que les faits constatés puissent être expliqués par des considérations très simples, fondées sur la superposition de deux facteurs agissant en sens contraire. Bien que je n'aie pas l'intention de discuter ici l'effet lyotrope dans sa généralité, j'examinerai rapidement cette question.

Le premier facteur est ce que nous pouvons appeler l'effet osmotique ou thermodynamique. Toute substance dissoute dans un liquide en abaisse la pression de vapeur. Cet effet, qui est utilisé en tonométrie quand le liquide est pur, doit aussi se manifester avec un mélange. Ainsi il peut paraître normal que le chlorure de zinc, qui abaisse la tension de vapeur de l'eau pure et celle de l'acétone pure, les abaisse toutes les deux simultanément dans un mélange.

Le second de ces facteurs est ce que nous appellerons l'effet DEBYE. Chaque ion, dissous dans un mélange de liquides, s'entoure de l'espèce de molécules la plus polarisable et expulse les autres de son entourage. La pression de vapeur de ces molécules expulsées devient plus grande et si la concentration du sel est suffisamment grande, elle provoque la démixtion. Ainsi le sulfate d'ammonium dans un mélange d'eau et d'acétone s'entoure d'eau et la pression de vapeur de l'acétone augmente.

En général, un sel exercera simultanément les deux actions de signe opposé, dont la valeur absolue variera de l'un à l'autre, donnant suivant le cas une résultante positive ou négative. Il semble que de cette manière tout devienne clair.

Mais en réalité les choses ne sont pas aussi simples. Le rôle du facteur lyotrope, qui n'est réductible à aucun des deux précédents, apparaît nettement. Ce qu'il faut expliquer justement, c'est pourquoi les chlorures et les perchlorates par exemple, agissent en sens inverse. La substitution de l'anion perchlorate à l'anion chlore ne change pas (à concentration équimolaire), l'effet osmotique qui n'est pas spécifique. Malheureusement, nous ne savons rien sur la variation de l'effet DEBYE dans ce cas. DEBYE a essayé de relier cette variation au changement du rayon de l'ion [6]. Mais si cette conception est susceptible d'une évaluation approximative et d'un contrôle expérimental dans le cas des ions monoatomiques, elle fait défaut dans le cas des ions polyatomiques. En effet, nous retrouvons des anions à grand rayon aussi bien de côté positif que de côté négatif de la série lyotrope. Une étude de la structure électronique des sels est nécessaire pour pouvoir évaluer l'effet DEBYE. Elle manque pour le moment.

Le rôle de la polarisabilité semble probable, car les effets lyotropes positifs les plus notables ont toujours été observés avec des substances organiques polaires.

Le rôle de la solubilité apparaît tout aussi nettement, c'est-à-dire le rôle de l'affinité du sel pour la substance organique. Pour le moment, nous ne pouvons pas réduire le rôle de l'affinité à celui de la polarisabilité, car nous ne savons rien sur l'influence du sel sur la dernière.

Il a déjà été observé que les sels à forte action lyotrope sont solubles dans beaucoup de solvants organiques (iodures, thiocyanates, perchlorates), tandis que les sels placés à l'extrémité opposée de la série (sulfates, formiates) sont insolubles. Il est logique de penser que dans un mélange d'eau et d'acétone, un sulfate sans affinité pour l'acétone augmentera la pression de sa vapeur, tandis que un perchlorate soluble et doué d'affinité la diminuera. Mais ce n'est pas une explication, car justement ce que nous cherchons, c'est la raison de cette affinité.

De quelque manière qu'on aborde le problème, on ne voit pas le moyen de le résoudre sans hypothèse en le ramenant à d'autres problèmes plus simples et déjà résolus. D'ailleurs ce n'est pas l'explication d'un seul aspect de l'action lyotrope que l'on doit chercher, mais de tous les aspects. L'expérience montre que la série lyotrope est toujours à peu près la même quel que soit le phénomène envisagé : floculation de colloïdes, viscosité de la gélatine, solubilisation de l'alcool butylique, pression de vapeur de l'acétone. C'est cette persistance de la série dans des cas aussi dissemblables qui est le fait essentiel.

On a cherché souvent à expliquer la solubilisation de substances organiques sous l'influence lyotrope par la formation de complexes plus solubles. Quoiqu'on ait isolé des combinaisons de l'acétone ou de l'alcool méthylique avec des divers sels à action lyotrope positive, par exemple avec l'iodure de sodium, le chlorure de zinc, etc. [7], nous ne pouvons pas retenir cette hypothèse. En effet, on admet actuellement qu'une combinaison cristallisée, formée en proportions définies entre deux constituants dont un est le solvant, n'est pas une preuve d'une combinaison chimique : l'alcool ou l'acétone serait inclus dans le cristal par raison géométrique, comme l'est souvent l'eau de cristallisation. Une preuve incon-

testable de la formation d'une combinaison chimique serait la modification du spectre d'absorption de constituants.

Les perchlorates se prêtent très bien à une étude de ce genre en raison de leur transparence dans l'ultraviolet. J'ai mesuré l'absorption de l'acétone et du nitrile acrylique dissous dans divers perchlorates et dans l'eau pure. Je n'ai pu constater aucun déplacement des bandes d'absorption. Il n'y a donc aucun indice de la formation d'un complexe. Toutefois

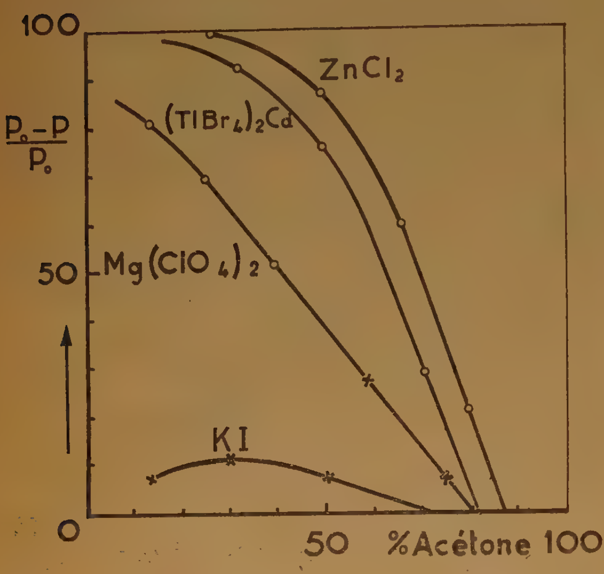


Fig. 1. — Variation relative de la tension de vapeur du mélange ternaire en fonction des proportions relatives de la solution saline saturée et de l'acétone.

une action du sel sur le produit organique est certaine, car j'ai pu montrer autrefois ([8]) que le pouvoir rotatoire de l'acétate de cellulose et de dérivés acétylés des saccharides dissous dans des solutions aqueuses lyotropes, dépend dans une large mesure de la présence du sel. Cette action semble être une déformation, plutôt qu'une combinaison chimique plus ou moins labile.

Je finirai en remarquant qu'au point de vue pratique il peut être intéressant de savoir que certains sels minéraux pouvaient avoir pour l'absorption des vapeurs organiques la même efficacité que les desséchants et les corps déliquescents pour la vapeur d'eau. Cette possibilité résulte des chiffres qui précèdent. Pour permettre de l'apprécier mieux, j'ai déterminé les pressions de vapeur totale dans des mélanges en proportions variées d'acétone et de solutions aqueuses saturées. Les résultats sont donnés sur la figure 1. Le chlorure de zinc et le bromothallate de cadmium sont particulièrement efficaces, suivis d'assez loin de perchlorate de magnésium. Les deux premiers permettent de condenser en présence d'une atmosphère chargée de vapeur d'acétone plusieurs fois plus d'acétone que l'eau pure à la même température.

Cette absorption sera d'autant plus efficace que la tension de vapeur de l'acétone sera plus faible. Par exemple, une atmosphère dans laquelle la tension de vapeur d'acétone est 4,1 cm/Hg, est en équilibre avec une solution aqueuse contenant 10 % d'acétone ou une solution saturée de $ZnCl_2$ contenant 60 % d'acétone. Le même volume de liquide permet ainsi de condenser six fois plus d'acétone que l'eau pure.

BIBLIOGRAPHIE

(1) E. H. Buchner. — *Koll. Z.* (1936), **75**, **1**.
(2) E. M. Bruins. — *Rec. Trav. chim.*, Pays-Bas (1934), **53**, 292.
(3) Merckel. — *Rec. Trav. chim.*, Pays-Bas (1936), **55**, 82 ; *Koll. Z.* (1935), **73**, 67.
(4) J. Duclaux et A. Durand-Gasselin. — *J. Chim. phys.* (1938), **35**, 189 ; (1940), **37**, 89.
(5) J. Duclaux. — *Idem* (1949), **46**, 401.
(6) P. Debye. — *Z. f. Physik. Ch.* (1927), **130**, 56.
(7) Pfeiffer. — *Organische Molekülverbindungen*, 2e éd., 1927.
(8) A. Dobry et J. Duclaux. — *Bull. Soc. Chim.*, 5e série (1934), **1**, 967.

ÉTUDE DE LA PHOTOGENÈSE ET DES CENTRES ACTIFS MÉTASTABLES DANS LA COMBUSTION DU GRAPHITE

par R. H. BUSSO
Laboratoire d'Electrochimie de la Sorbonne, Paris

Manuscrit reçu le 13-11-52

SOMMAIRE

Un grand nombre de réactions violentes donnent lieu à une émission de photons d'origine chimique qui sont les témoins des mécanismes élémentaires de ces réactions. L'étude de la photogenèse ultra-violette entre 1.900 Å et 2.800 Å au cours de l'oxydation du graphite à 1.500° C, pour des pressions variant de 10^{-2} à 15 cm. de mercure d'air, montre l'existence dans les gaz de combustion :

1°) de molécules CO_2 excitées métastables dont la vie moyenne vraie est de quelques centièmes de seconde dans le domaine de pression supérieure à 5 cm. de Hg ;

2°) de molécules CO excitées également métastables, probablement dans l'état $a^3\Pi$ dont la vie moyenne vraie atteint la seconde pour les pressions inférieures à 5 cm. de Hg.

Introduction.

Un très grand nombre de réactions chimiques, généralement violentes, conduisent à l'émission d'un rayonnement qui peut s'étendre de l'infrarouge à l'ultra-violet lointain. Certains critères classiques tels qu'une répartition énergétique spectrale vibrationnelle ou rotationnelle anormale pour la température enregistrée, ou la non-applicabilité de la loi de Kirchhoff, etc... permettent, pas toujours précisément, de distinguer entre une émission d'origine thermique et une émission d'origine purement chimique. Pour un nombre de réactions qui croît avec la précision des expériences, on sait, actuellement, qu'il y a chimiluminescence ou photogenèse vraie. Celle-ci peut porter sur la région I.R., ou visible ou ultra-violette du spectre ; souvent, elle s'étale sur plusieurs de ces domaines. Ces émissions sont parfois assez intenses pour permettre d'en obtenir le spectre par les moyens habituels : spectre dont on tire des indications très utiles pour l'établissement des mécanismes des réactions envisagées. Car c'est une caractéristique des recherches dans ce domaine physico-chimique que de voir croître la complexité des mécanismes et parfois l'incertitude sur le choix des processus élémentaires, à mesure que les données s'accumulent [1].

Les expériences poursuivies depuis de nombreuses années par M. Audubert et ses collaborateurs ont montré l'existence de molécules ordinaires ou métastables fortement excitées, capables d'émettre des photons pouvant aller jusqu'à 150 Kcal./mole, au cours de multiples réactions ou phénomènes physico-chimiques. C'est ainsi que la thermolyse des azotures, la dissociation électrolytique de l'acide azothydrique et de ses sels, la polarisation anodique du tantale et de l'aluminium, la cristallisation du chlorure de sodium sont des processus générateurs de quanta de grandes énergies.

MM. Audubert et Racz [2] ont ensuite montré que l'oxydation du carbone émettait des rayons ultra-violets que l'on ne pouvait, en aucune manière, attribuer au rayonnement du corps noir à la température de ces expériences. Ces auteurs ont trouvé que l'énergie d'activation du processus émetteur était de 84 ± 4 Kcal. et que l'émission s'étendait de 2.000 à 2.600 Å, domaine de sensibilité spectrale de leurs photocompteurs à CuI. Ayant retrouvé d'une manière approchée les résultats de L. Meyer [3], MM. Audubert et Racz ont conclu qu'au-dessous de 1.500° C, la réaction d'ordre 1 se produisait sans photogenèse, l'émission devant être la conséquence d'une réaction par chaîne se produisant au-dessus de cette température, l'ordre étant alors zéro. Les données obtenues à cette époque n'étaient pas relatives au même domaine de pression que celui de Meyer. En effet, l'emploi des compteurs photoélectriques dans le domaine des basses pressions est, sinon impossible, du moins très délicat, en particulier du fait de l'existence d'une émission thermoélectronique. L'effet perturbateur de cette émission sur la réaction en phase gazeuse de la combustion du carbone a été aussi mis en lumière par Strickland-Constable [4]. A cette époque, MM. Audubert et Racz ont imaginé que l'émission ultra-violette pouvait être essentiellement due à des molécules CO_2 ou de CO activées dont le retour à l'état normal expliquait les photons observés. Ces molécules jouaient le rôle de transporteurs d'énergie dans un mécanisme réactionnel où intervenait le complexe superficiel C_3O_4. La formule était adoptée pour

rendre compte des résultats de MEYER pour la combustion au-dessus de 1.500° C :

$$3\ C + 2\ O_2 = 2\ CO + CO_2$$

Malheureusement, la composition des produits de combustion, ainsi qu'en témoignent les résultats enregistrés par les nombreux auteurs qui se sont occupés de la question, est rarement celle qui est donnée par ce schéma ([5]). En fait, les rapports respectifs de CO et de CO_2 sont fonction de nombreux facteurs : pression, température, état de surface, impuretés catalysantes, vitesse du courant gazeux, effet thermoélectrique, etc... MM. AUDUBERT et RACZ avaient tenté de faire l'étude spectrale de la combustion du carbone, mais n'avaient pu obtenir qu'une bande large d'intensité sensiblement constante entre 2.000 et 2.600 Å. Ces auteurs avaient déterminé que les molécules émettant les photons ultra-violets étaient constituées par des états métastables dont on pouvait mesurer la vie moyenne.

La poursuite de l'étude photochimique de la combustion du graphite consistait donc à mesurer la vie moyenne des porteurs d'énergie, à déterminer leur espèce chimique et leurs niveaux d'excitation. Les deux premiers objectifs ont été atteints, au moins en partie. La détermination du niveau électronique d'une molécule métastable nécessite la production d'une assez grande quantité de cette molécule ; en effet, la concentration de ces molécules par unité de volume de gaz circulant devant la fente d'entrée d'un monochromateur très lumineux doit émettre une intensité ultra-violette suffisante pour que le rayonnement à la sortie du monochromateur soit décelable par nos cellules, cependant très sensibles. Or, par définition, un état métastable est caractérisé par une très faible probabilité de transition vers l'état fondamental ; d'autre part, si la transition qui a lieu est le résultat d'un choc de première ou quatrième espèce, le nombre de photons émis ne sera appréciable que si la concentration est suffisamment élevée. L'idée n'est pas abandonnée, mais elle nécessitera la réalisation d'un appareil fort compliqué. Nous avons cependant réalisé le spectre de la combustion du graphite dans la zone d'oxydation entourant le filament de carbone, zone dans laquelle la concentration des molécules excitées normales et métastables est bien plus considérable que dans le tube à détermination de la vie moyenne.

Les recherches antérieures sur la chimiluminescence de la combustion du carbone semblent remonter au travail de DAVID et HOTTEL qui ont enregistré la zone de chimiluminescence bleue entourant une sphère de carbone ([6]) et précisé quelques conditions d'apparition du phénomène. Plus récemment, après les travaux de MM. AUDUBERT et RACZ déjà signalés et parallèlement aux nôtres, MM. LETORT et DUVAL ont observé une luminescence bleue ([5]) et WHITTINGHAM ([7]) a entrepris aussi une étude spectroscopique de l'oxydation du carbone dont nous reparlerons plus loin.

Détermination de la vie moyenne des centres actifs gazeux.

La détermination des vies moyennes des molécules métastables (centres actifs gazeux) est basée sur l'emploi de la technique de détection photoélectrique à l'aide des cellules extrêmement sensibles à iodure cuivreux d'un compte-photon. Il est en effet impossible de procéder ici à la mesure du coefficient d'absorption pour une bande caractéristique de ces molécules, car, d'une part leur concentration stationnaire doit être très faible et d'autre part, les niveaux d'excitation étant métastables, la probabilité de transition est trop faible pour permettre l'application des techniques spectroscopiques classiques même ultra-sensibles.

Le dispositif expérimental avec lequel nous avons procédé à cette étude comporte un tube laboratoire susceptible de tenir un vide de 10^{-4} mm. de mercure. La figure 1 donne le schéma du montage.

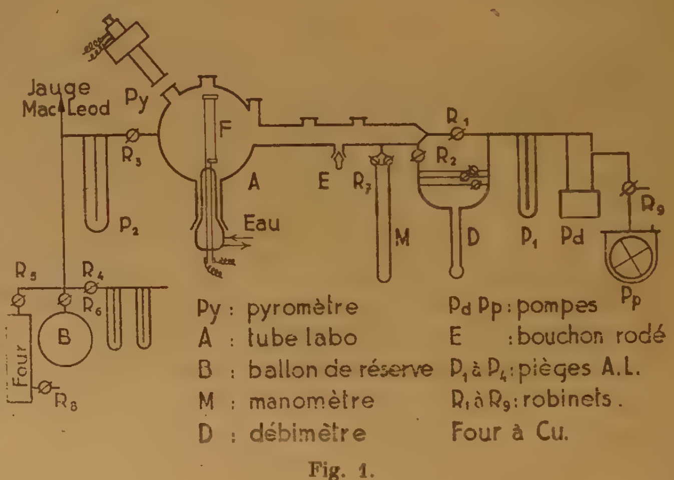


Fig. 1.

Le filament de graphite F est serré entre deux blocs de tungstène montés sur deux électrodes de même métal servant d'amenées de courant. La portion de baguette de tungstène, parallèle au filament, est enrobée de verre afin d'éviter la production des phénomènes thermoélectroniques dont nous aurons l'occasion de signaler le rôle perturbateur éventuel. Les amenées de courant et le ballon A

sont refroidis par une circulation d'eau. Les expériences sont faites à 1.500° C pour permettre des comparaisons avec les données des mesures cinétiques chimiques conduites parallèlement.

Le graphite que nous avons utilisé a été fourni par la Société « Le Carbone-Lorraine » sous forme de baguettes de 2 mm. de diamètre ; sa pureté atteint 99,98 %. Les principales impuretés décelées spectroscopiquement sont : le fer, l'aluminium, le calcium et en moindre quantité le vanadium, le titane, le silicium, le magnésium et le bore. L'analyse cristallographique aux rayons X montre que ce carbone est très bien graphité : on compte, en effet, plus de treize anneaux de diffraction nets.

Le filament F étant porté à 1.500°, cette température est ajustée dans un vide d'argon ou d'azote purifiés, ce qui permet en même temps de s'assurer qu'il n'y a pas d'étincelles dues à un serrage défectueux du filament entre les blocs de tungstène. La longueur du filament, prise égale à 6 cm. de surface libre, nous était imposée par la puissance disponible à notre source de courant et aussi par la résistance mécanique des soudures verre-tungstène qui était à sa limite comme en témoignaient les fréquentes félures du pyrex. Quand le filament est refroidi, nous réglons la vitesse de circulation du gaz en même temps que sa pression. Dans le cas de l'air, le gaz passe dans deux pièges P_3 et P_4 à air liquide, entre par le robinet R_4 et passe encore dans un très gros piège à air liquide P_2. L'air est pratiquement débarrassé de l'eau et presque totalement de CO_2, surtout aux faibles vitesses de circulation et aux faibles pressions. L'expérience débute en portant, à nouveau, le filament à sa température définitive par une dernière vérification. Les gaz de la combustion sont entraînés et passent devant les fenêtres de quartz f_2, f_3, f_4 avec une vitesse calculable. La cellule à iodure cuivreux est placée successivement au-dessus de f_3 et de f_4, par exemple, où elle enregistre pendant une minute l'émission à chacune de ces fenêtres.

Si l'on désigne par N_0 le nombre de centres actifs à l'instant initial et par N_1 leur nombre à l'instant t, on a la relation (déjà dérivée par M. AUDUBERT dans le cas de la thermolyse des azotures) [2] :

$$N_1 = N_0 \, e^{-\frac{t}{\theta}} \tag{1}$$

où θ est la vie moyenne apparente. En effet, dans le cas le plus simple, en admettant que la désactivation s'effectue d'une part par chocs contre les molécules neutres et d'autre part spontanément, la cinétique est représentée par :

$$-\frac{dN}{dt} = \frac{(N)}{\tau} + k\,(N)\,p = (N)\left[\frac{1}{\tau} + k\,p\right] \tag{2}$$

$$\log (N) = -\left(\frac{1}{\tau} + k\,p\right) t + \mathrm{Cte} \tag{3}$$

où τ = la vie moyenne vraie, p la pression et k le coefficient de désactivation par choc. Ceci montre que la vie moyenne apparente θ est liée à la vie moyenne vraie par la relation :

$$\frac{1}{\theta} = \frac{1}{\tau} + k\,p \tag{4}$$

L'intensité du rayonnement observée est proportionnelle à la vitesse de disparition des centres actifs gazeux. Soit I_0 l'intensité du rayonnement enregistré à la fenêtre f_3 sous forme de fréquence d'impulsion lue au compteur mécanique, on a :

$$I_0 = k\,\frac{d\,(N)^*}{d\,t} \tag{5}$$

Si l'on admet que la cellule à CuI donne un enregistrement proportionnel au flux qu'elle reçoit, ce qui est vérifié si l'on a de faibles émissions ultraviolettes donnant moins de 300 décharges par minute (dans le cas contraire, on applique une correction), le coefficient k représente la constante de proportionnalité et la sensibilité absolue de la cellule employée.

Si, de même, I_2 représente l'intensité des décharges de la fenêtre f_4 :

$$\frac{I_2}{I_1} = e^{\frac{-(t_1 - t_2)}{\theta}} \tag{6}$$

$(t_1 - t_2)$ représente le temps mis par le gaz pour parcourir l'intervalle entre deux fenêtres.

Ce temps est connu si la vitesse V d'écoulement gazeux est déterminée, puisque nous savons que les fenêtres sont séparées de L cm. d'axe en axe :

$$\frac{I_2}{I_1} = e^{-L/V\,\theta} \tag{7}$$

d'où l'on tire :

$$\frac{I}{\theta} = 2{,}302\,\frac{V}{L}\,\log\frac{I_1}{I_2} \tag{8}$$

Le capillaire du débimètre le plus fréquemment utilisé a un diamètre de 3 mm. et une longueur de 10 cm. A partir de ces données, la formule de POISEUILLE, donnant le débit massique, permet de calculer la vitesse V dans le tube laboratoire en fonction de la différence de pression Δp entre les deux extrémités du capillaire. La vitesse V obéit à la relation : $V = k\,\Delta p$; k est une constante qui vaut 429,26 cm. sec^{-1}. cm^{-1} de Hg. Cependant,

l'écoulement ne suit pas la loi de POISEUILLE au-dessus de 2 ou 3 cm. de Hg. Il semble qu'il s'établisse un régime turbulent. Il faut, d'autre part, connaître la relation entre la différence de pression entre les deux extrémités du capillaire et la pression dans le tube laboratoire : les déterminations effectuées conduisent aux deux formules suivantes :

au-dessous de 2 cm. : $V = 429{,}26 \times 0{,}25\, p_{cm} =$ (9)

au-dessus de 2 ou 3 cm. : $V = 429{,}26\, (0{,}30 + 0{,}10\, p_{cm})$ (10)

Ces valeurs reportées dans l'équation (8) pour des pressions inférieures à 2 cm. de Hg, la vie moyenne sera donnée par la relation :

$$\frac{1}{\theta} = 24{,}68\, p_{cm} \log \frac{I_1}{I_2} \qquad (11)$$

et pour des pressions supérieures à 3 cm. de mercure, la relation suivante est valable :

$$\frac{1}{\theta} = (29{,}62 + 9{,}87\, p_{cm}) \log \frac{I_1}{I_2} \qquad (12)$$

La désactivation étant fonction de la pression, donc du nombre de chocs par unité de volume du gaz, la théorie cinétique nous enseigne que si l'on maintient la pression constante, le nombre de chocs, selon l'expression :

$$Z = \sigma^2 p^2 \left(\frac{6}{R^3 T^3 M} \right)^{1/2} \qquad (13)$$

doit diminuer quand la température croît. Si au cours de leur passage dans le ballon A, les gaz ont subi une expansion thermique, la désactivation entre les fenêtres successives peut porter sur des nombres de chocs différents.

Nous avons vérifié par des mesures avec des thermocouples de Pt(PtRh) placés dans le tube sous les fenêtres f_3 et f_4 que la différence de température ne dépasse pas 4° C pour une température du filament de 1.500° C, alors qu'entre les fenêtres f_2 et f_3 cette différence atteint 15° C. C'est pour cette raison et aussi à cause de la réflexion perçue à la fenêtre f_2 que nous avons décidé de travailler seulement entre les fenêtres f_3 et f_4. Une autre cause de perturbation dans nos mesures photoélectriques pouvait être les intenses émissions d'ultra-violet observées par MM. AUDUBERT et RACZ d'une part et nous-mêmes d'autre part, dues à une émission thermoélectronique. Dans certaines conditions : pressions inférieures à 30 mm. de Hg, ampoule à réaction trop petite, existence d'un champ électrique entre les deux électrodes, on observait une émission très intense qui s'accentuait si l'on frottait sur l'ampoule même par l'intermédiaire d'une baguette de verre. Nous avons mis au point un dispositif expérimental qui ne donnait plus lieu à ces phénomènes gênants, en augmentant les dimensions de l'ampoule A, en diminuant l'intensité du champ électrique par interposition d'une couche de verre. Ceci nous a permis de travailler à des pressions bien inférieures au millimètre de mercure sans difficulté. Les résultats expérimentaux portant sur un domaine de pression s'étendant entre 10^{-2} et parfois 15 cm. de mercure sont reportés sur la figure 2 suivante :

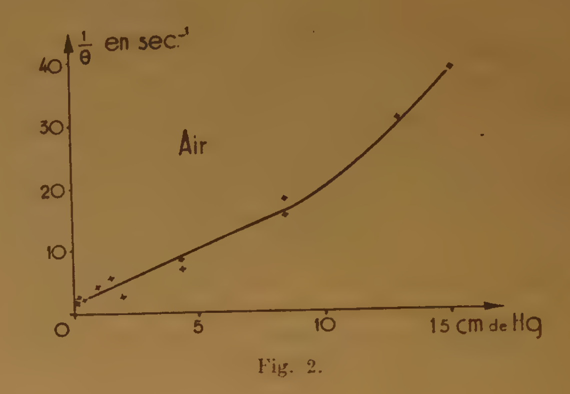


Fig. 2.

Sachant que l'azote peut donner des états métastables [2], nous avons effectué les mêmes expériences dans un mélange constitué par 79 % d'argon et 21 % d'oxygène. La figure 3 donne les valeurs obtenues dans ce mélange.

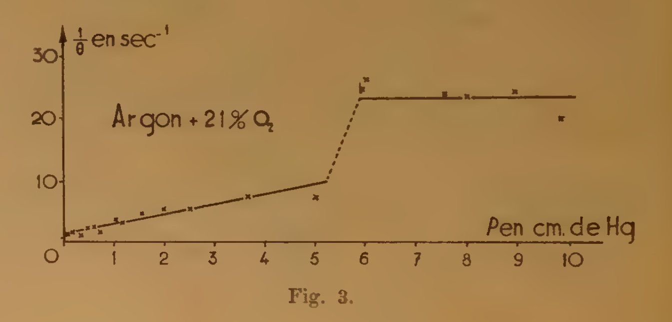


Fig. 3.

Toutes les courbes concernant les déterminations de vies moyennes sont tracées à partir des valeurs obtenues en faisant la moyenne d'un grand nombre de mesures.

Comme on peut le voir, on est en droit de penser que l'ensemble des données obtenues correspond : dans l'air, à une portion linéaire et dans l'argon

+ oxygène, à deux portions linéaires. La portion linéaire située dans le domaine de pression inférieure à cinq centimètres de mercure extrapolé à pression nulle conduit à une valeur de :

$$I/\theta = \text{environ une seconde}$$

Dans le cas de l'argon, la deuxième portion linéaire au-dessus de six centimètres de mercure, extrapolée de la même manière donne une vie moyenne d'environ 1/25e de seconde.

Ces résultats mettent en évidence l'existance de deux centres actifs gazeux intervenant de façon différentes suivant le modèle de pression et aussi la nature du gaz diluant. Le fait que l'on obtienne deux portions linéaires dans le cas de l'argon, correspondant chacune à un centre actif différent permet d'admettre que la cinétique de désactivation est correctement présentée par la relation (4), tout au moins dans le domaine de paession étudié. Ainsi, est-il très remarquable de constater que l'effet de paroi, toujours à craindre dans ces phénomènes n'a pas d'influence appréciable ; ce dernier phénomène doit évidemment jouer d'une manière plus importante dans le domaine des pressions plus bases.

Identification des produits photogéniques.

Il était naturellement essentiel de préciser la nature des centres actifs mis en évidence. L'identification de ces deux produits photogéniques est possible en effectuant d'une part une condensation grâce à l'air liquide et, d'autre part, en utilisant les propriétés des composés halogénés sur la réaction d'oxydation du CO.

Dans le premier cas, il ne reste dans les gaz de combustion que des molécules de CO, N_2 et O_2 résiduelles. La détermination de la vie moyenne dans ces conditions conduit aux résultats suivants :

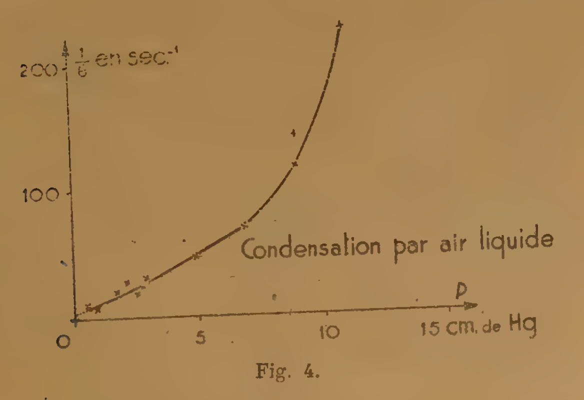


Fig. 4.

Les expériences montrent que la variation est toujours de la forme de l'équation (4), mais que le coefficient de désactivation est toujours augmenté. D'autre part, au-dessus de 10 cm. de mercure d'air, il n'y a plus de molécules métastables à la fenêtre f_4. La portion linéaire à basse pression subsiste.

L'emploi de CCl_4 est basé sur les travaux de Dufraisse et Houclois [8] et d'autres chercheurs. Ces chercheurs ont montré que le chlore et ses composés (ClH, $POCl_3$, CCl_4), (Hadman, Thompson et Hinshelwood ont aussi indiqué l'iode) étaient des inhibiteurs de la combustion de CO. Il était donc intéressant de voir ce que devenait la courbe $I/\theta = f(p)$ en présence de CCl_4.

Ces inhibiteurs ont la propriété remarquable d'être très actifs à faibles concentration : nous avons adopté une concentration de 2 % de tétrachlorure de carbone dans l'air. La cource suivante permet de constater que le domaine des basses pressions subsiste :

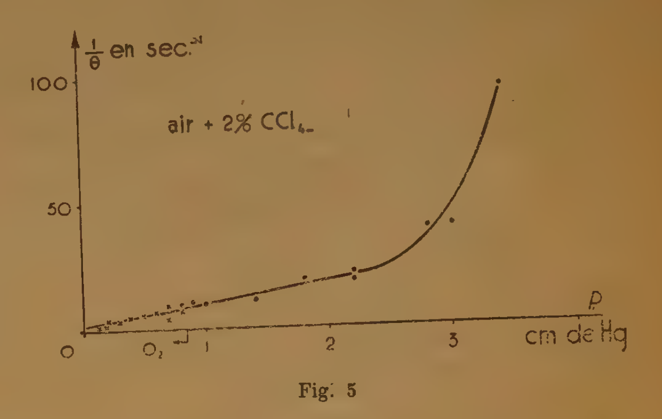


Fig. 5

Le coefficient de désactivation k de la formule (4) est très augmenté ; au-dessus de 3,5 cm. de mercure d'air, il n'y a plus de molécules métastables à la fenêtre f_4. Le tableau suivant résume les résultats obtenus pour une pression de 2 cm. de mercure de gaz :

Tableau I

Milieu	$1/\theta$	k
Air	5	2
Argon + 21 % d'oxygène	5	2
Air, condensation par A.L.	25	12
Air, inhibition par 2 % CCl_4	20	9,5

Si nous supposons que la désactivation se fait uniquement par collision sur une seule sorte de molécule du milieu, par exemple si N_2 est la seule molécule désactivante (nous apportons cette restriction dans un seul but de simplification, nous pensons qu'en réalité le processus de désactivation est plus complexe), la théorie cinétique des gaz permet de prévoir la forme du coefficient de désactivation k : si N_* est le nombre de molécules activées métastables par unité de volume et P_{N2} la pression partielle de N_2, la forme de k est la suivante :

$$k = \left[\frac{6\ M^* + M_{N_2}}{R^3\ T^3\ M^*\ M_{N_2}}\right]^{1/2} \sigma^2_{*N2}$$

Il s'agit d'expliquer les variations de k dans les différents cas. Dans l'argon, nous constatons que k est identique ; nous devons donc conclure que, à la fois, σ_{*Ar} et M_{Ar} varient dans un sens respectif tel que k reste constant ; la condensation par l'air liquide peut d'abord agir par un abaissement de température. La variation de k, due à la diminution de T, est de :

$$\frac{K_2}{K_1} = \left(\frac{T_1}{T_2}\right)^{3/2} = \left(\frac{293}{193}\right)^{3/2} = 1{,}9$$

si nous admettons que l'abaissement de température apporté par l'ampoule d'air liquide placée dans la fenêtre f_2 est de 150° C, le facteur de variation sera alors de 3. Ce n'est donc pas l'effet de température qui peut expliquer la variation de k trouvée expérimentalement. Etant donné que tous les autres facteurs sauf σ_{*N2} restent identiques, il faut penser que l'action de l'air liquide a été de condenser une substance qui était inhibitrice de désactivation. Nous pensons que probablement l'abaissement de température a condensé le CO_2 ; les chocs entre les molécules CO_2^* ou CO_2 et les autres molécules actives, que nous démontrerons être du CO^*, ne sont pas des chocs désactivants.

Quant à l'action de l'inhibiteur CCl_4, il semble que la production de CO_2^* et de CO_2 étant fortement diminuée, le coefficient k se trouve augmenté par le même effet que nous venons de discuter.

Nous avons naturellement vérifié que l'effet de l'inhibiteur n'est pas dû à une absorption des radiations U.V. par le chlore ou les composés chlorés. En effet, nous avons mesuré l'absorption à 21° C d'un mélange d'air à pression atmosphérique et de CCl_4 à sa tension de vapeur maximum (soit environ 9,5 cm. de Hg) pour différentes longueurs d'ondes entre 1.900 et 2.800 Å. L'absorption ne commence à être appréciable que vers 2.100 Å (3,5 %) et atteint à peine 18 % pour $\lambda = 1.900$ Å. Or, dans les expériences d'inhibition, l'extinction atteint sensiblement 80 % pour des proportions relatives de CCl_4 six fois plus faibles et des pressions totales dix fois plus petites. L'absorption propre du CCl_4 est donc négligeable dans les conditions de concentration de nos expériences sur l'inhibition.

Dans les deux cas, il subsiste cependant des molécules actives dans le domaine des basses pressions. Et, puisque nous avons montré que l'azote n'émettait pas, nous pouvons admettre que probablement les molécules excitées métastables dans ce domaine sont constituées par des molécules d'oxyde de carbone CO $a^3\,\Pi$. Nous étudierons, au paragraphe de la photogenèse totale, le mécanisme de production de ces états métastables.

Il serait désirable de préciser le mode d'action de ces substances. Les chercheurs britanniques [8] pensent qu'il s'agit d'une neutralisation des atomes d'hydrogène par les composés halogénés, entraînant un ralentissement considérable dans la cinétique de la combustion du CO.

Le chlore absorbe dans notre domaine spectral d'une manière quasi continue ; son mode d'action peut porter soit sur la disparition d'atomes tels que H ou OH ou O ; par combinaison même temporaire, il serait un rupteur de chaîne, mais il peut consister en la désactivation des molécules ou atomes métastables ou activés normaux qui sont des porteurs d'énergie dans les chaînes. Le mécanisme d'inhibition reste donc à préciser, mais les hypothèses émises font toutes appel à une rupture de chaîne dans l'oxydation du CO.

L'existence de molécules de gaz carbonique excitées a déjà été postulée par GAYDON [1] et KONDRATJEW [9] dans les flammes d'oxyde de carbone pour expliquer les bandes apparaissant entre 3.000 et 5.000 Å dans les spectres de ces oxydations. Nous apportons ici les données permettant de penser que le CO_2^* émet aussi entre 2.000 et 3.000 Å, en compagnie de molécules CO^* dont l'existence se trouve démontrée, pour la première fois, dans une combustion sous forme métastable.

Pour préciser la structure électronique de ces molécules, il faudra déterminer exactement leurs bandes d'émission ; ce qui sera malaisé si l'on tient compte du très faible rendement photogénique (10^{-13} mol. métast. par mol. norm.).

En résumé de l'étude faite sur des molécules métastables, nous dirons que, grâce à l'application des techniques photoélectriques dans le domaine de l'ultra-violet, nous avons pu mettre en évidence l'existence de deux centres actifs métastables dans les gaz issus de la combustion du carbone, le CO probablement sous la forme $a^3\,\Pi$ et le gaz carbonique activé.

RÉFÉRENCES

(1) Voir par exemple la revue faite par A. G. GAYDON dans *Spectroscopy and combustion theory*, 2e édition, Chapman and Hall Ltd.

(2) Voir revue faite par R. AUDUBERT dans *Contribution à l'étude de la structure moléculaire*. Desoer, Liége, 1948, p. 263.

(3) L. MEYER. — *Z. Phys. Chem. B.*, 1932, **17**, 385.
L. MEYER. *Colloque — combustion du carbone*, Nancy, 1949 ; *J. Chim. Phys.*, 1950, **47**, 328.

(4) STRICKLAND-CONSTABLE. — *Trans. Faraday Soc.*, 1944, **40**, 333.
STRICKLAND-CONSTABLE. — *Chem. and Industry*, 1950, **771**, 4.

(5) L. MEYER. — *Ibid.*
EUCKEN. — *Lect. F. Angew. Chem.*, 1930, **43**, 987.
MARTIN et MEYER. — *Z. Elektrochem.*, 1935, 136.
X. DUVAL. *Colloque — combustion du carbone*, Nancy, 1949 ; *J. Chim. Phys.*, 1950, **47**, 339.

(6) DAVID et HOTTEL. — *Engen. Chem.*, 1934, **26**, 891.

(7) WHITTINGHAM. — *Fuel*, 1950, **29**, 244.

(8) C. DUFRAISSE et R. HOUCLOIS. — *C. R.*, 1931, **192**, 566.
C. DUFRAISSE et R. HOUCLOIS. — *C. R.*, 1932, **194**, 2068.
A. VAN TIGGELEN, *Medeel et Vlaam. — Chem. Ver.*, 1945, **7**, 139.
J. R. ARTHUR. — *Nature*, 1946, **157**, 733.
G. W. BRIDGER. — *Nature*, 1946, **158**, 236.
G. PANNETIER et P. LAFFITTE. — *C. R.*, 1948, **226**, 72.
HADMAN, THOMPSON et HINSHELWOOD. — *Proc. Roy. Soc. A.*, 1932, **137**, 87 ; *Proc. Roy. Soc. A.*, 1932, **138**, 297.

(9) E. KONDRAT'EVA et V. KONDRAT'EVA. — *J. Phys. Chem. U.R.S.S.*, 1947, **21**, 769.

ÉTUDE ET DOSAGE DU QUARTZ PAR ANALYSE THERMIQUE DIFFÉRENTIELLE

par A. F. BOYER
Laboratoire de Verneuil
du Centre d'Etudes et Recherches des Charbonnages de France

Manuscrit reçu le 4-11-52

RÉSUMÉ

Ce travail présente d'abord quelques remarques et observations sur l'analyse thermique différentielle quantitative du quartz, technique fréquemment envisagée depuis quelques années. Elle a permis d'obtenir quelques résultats intéressants : la preuve d'une décristallisation partielle du quartz par broyage, des indications sur la constitution de la calcédoine, et une hypothèse vraisemblable sur l'origine du quartz rencontré dans l'atmosphère d'une mine de charbon.

Cette question a été étudiée à l'instigation de J. Charbonnier, Chef du Groupe de recherches sur la silicose, devant les difficultés rencontrées par les méthodes chimiques et optiques lorsque les poussières sont plus fines que 3 microns. Le dosage est ramené à une mesure de l'absorption de chaleur provoqué à 573° par la transformation cristalline $\alpha \rightarrow \beta$ [1].

1. Appareillage et mode opératoire.

Après avoir comparé le montage proposé par Herold et Planje [2] et le montage classique « des trois creusets » (forés dans un bloc métallique) nous avons retenu ce dernier à cause de sa plus grande sensibilité. Il a été exécuté en deux tailles suivant la quantité de substance disponible (0,6 ou 1,2 gramme). Un enregistreur à galvanomètres croisés Le Chatelier-Saladin donne sur une plaque photographique la différence de température Δ T entre le quartz et de l'alumine servant de référence en fonction de la température T de cette alumine (fig. 1).

Pour qu'aucun autre effet thermique ne vienne se superposer à la transformation du quartz — par exemple la déshydratation de silicates — il suffit de calciner au préalable quelques minutes à 650°. Il a été vérifié que dans ces conditions on n'avait pas à craindre de réaction entre le quartz et les constituants usuels des roches et des poussières. Rappelons à ce propos que la calcination préalable permet d'apercevoir dans l'examen des roches et des argiles des phénomènes thermiques réversibles très nets qui sont masqués par le départ d'eau quand on opère sur des échantillons frais.

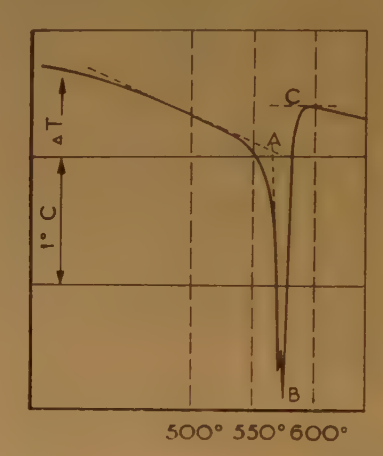


Fig. 1. — Mesure de la hauteur du pic $\frac{AB + BC}{2}$.

La théorie de l'analyse thermique différentielle quantitative a été faite dans ce laboratoire par J.-L. Soulé, Ingénieur au CERCHAR. Ce travail sera publié prochainement (*). L'application au cas du quartz montre que :

a) la transformation $\alpha \rightarrow \beta$ ne se fait pas à un point fixe, mais dans un certain intervalle de température qui est au minimum de plusieurs dixièmes de degrés. Cet intervalle paraît variable d'un quartz à l'autre (cf. fig. 2). Il est d'ailleurs précédé d'une zone étendue, de l'ordre de 50°, où la transformation est annoncée par une augmentation progressive de la chaleur spécifique.

b) la surface S du pic de la courbe Δ T = *f*(T) est reliée à l'effet thermique de transformation par la relation très simple :

$$S = \frac{a L}{C} T_0$$

(*) J. Phys. Radium, Fr. (1952) 13, 516-20.

a est la teneur en quartz de l'échantillon, L la chaleur latente de transformation, C la chaleur spécifique et T_0 la différence de température existant en régime permanent entre la paroi et le centre du creuset. Cette expression est valable quel que soit l'étalement du phénomène.

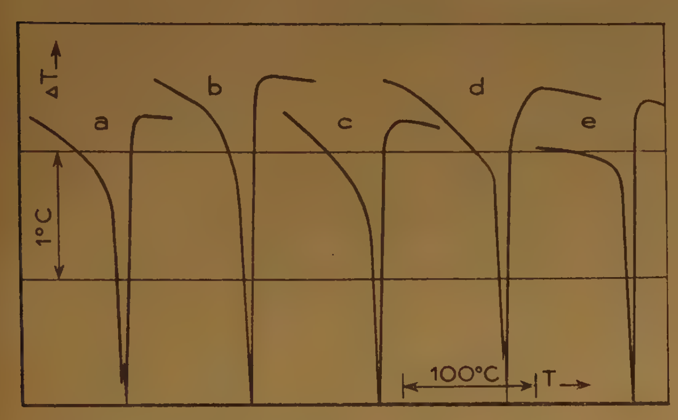


Fig. 2. — Variations de la forme et de la hauteur du pic avec différents quartz :
a) cristal de roche hyalin. Aiguille Verte (Haute-Savoie) ;
b) cristal de roche hyalin. Madagascar ;
c) quartzite de La Brionne (Creuse) à 93 % SiO_2 ;
d) quartz laiteux de La Lucette (Mayenne) ;
e) sable de Fontainebleau.
Un échantillon de cristal de roche des Houches (Haute-Savoie) a été trouvé identique à *a)*.

c) la hauteur du pic est, dans la pratique, d'une détermination plus sûre et plus aisée que la surface (fig. 1). Dans le cas général, elle ne peut donner une mesure de l'effet thermique car elle dépend de l'étalement de la transformation. Mais elle permet une mesure rapide et relativement précise si on dispose pour comparaison d'étalons renfermant un quartz identique à celui de l'échantillon analysé (fig. 3).

L'expression de la surface montre que la conductibilité thermique de l'échantillon est à prendre en considération. Nous avons éliminé dans la mesure du possible son effet perturbateur en utilisant une méthode d'étalonnage analogue à celle décrite par BERKELHAMMER [1], et consistant à suivre les variations de surface du pic de la courbe $\Delta T = f(T)$ lorsqu'on ajoute de petites quantités connues de quartz.

Signalons enfin que la granulométrie ne paraît pas avoir d'influence tant qu'elle est plus grande que 6 μ. Les vitesses de chauffe généralement utilisées ont été 5 et 10° C/mn. La hauteur dépend d'autant moins de l'étalement de la transformation que la vitesse est plus grande ; mais une grande vitesse de chauffe a par ailleurs des inconvénients.

2. Applications.

La méthode a pu être ainsi utilisée sans difficulté spéciale, parallèlement à l'analyse chimique, pour le dosage du quartz dans les roches et les minerais — avec une bonne sensibilité (1 %), mais une précision médiocre, l'erreur relative pouvant probablement atteindre 20 % quand on est obligé d'utiliser la mesure de la surface. Quelques résultats intéressants ont été mis en évidence.

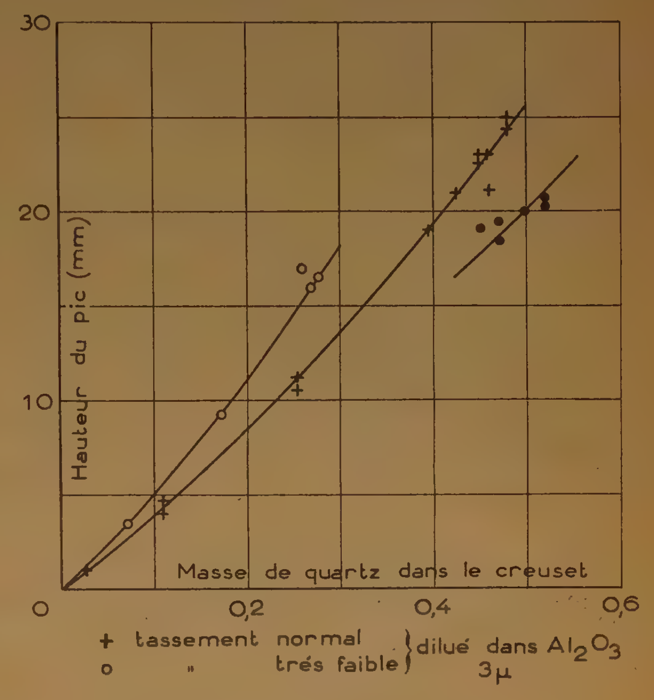


Fig. 3. — Courbes d'étalonnage d'un des montages utilisés (contenance 1,2 gramme), pour un même quartz et plusieurs diluants.

1° Cas du quartz < 3 μ. — De telles poussières, préparées par broyage de cristal de roche et sédimentation fractionnée, ont été utilisées pour étudier l'influence de la granulométrie sur le résultat de l'analyse. Il a été constaté une baisse très nette de la hauteur et de la surface du pic par rapport aux poussières moins fines. Non seulement l'effet thermique paraît diminuer, mais la transformation s'étale davantage vers les basses températures quand le broyage est très prolongé (fig. 5).

Après avoir dû écarter toutes les autres hypothèses qui auraient pu expliquer ce phénomène, il a fallu accepter l'idée d'une décristallisation partielle du quartz par un broyage fin. Plusieurs auteurs (3) ont déjà émis cette idée.

La silice cristallisée étant moins soluble dans la soude que les formes amorphes, nous avons essayé de faire une séparation de la partie qui aurait été décristallisée. La courbe de dissolution a été tracée en prenant toutes précautions pour que la phase liquide ne puisse être saturée de silice (fig. 4). On

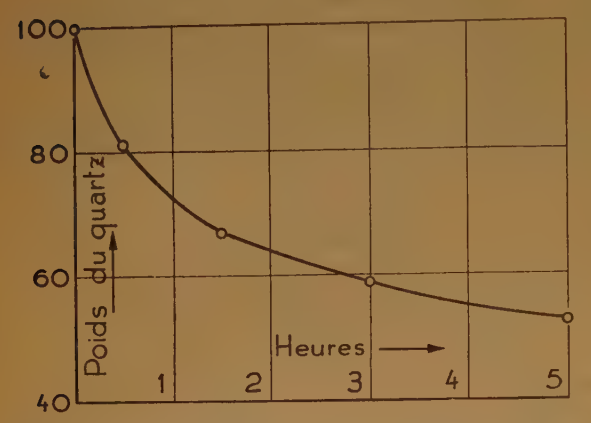


Fig. 4. — Perte de poids (par solubilité) de quartz $< 3\ \mu$ traité à 100° par une solution de soude à 10 %. La solution est renouvelée à chaque mesure.

voit qu'une certaine fraction, environ 30 %, est plus rapidement soluble que le reste. A la suite de cet essai ont été réalisées les trois opérations suivantes :

a) Un lot de quartz ayant été broyé et trié par sédimentation fractionnée, la fraction $> 5\ \mu$ donne un pic de 55 mm et la fraction $< 3\ \mu$ un pic de 41,5 mm seulement, soit 75 % du précédent.

b) La fraction $< 3\ \mu$ est traitée à 100° par de la soude à 10 % pendant deux heures. Elle perd ainsi 37 % de son poids.

c) Le résidu non dissous est examiné à l'analyse thermique et donne un pic de 56 mm, identique à celui de la fraction plus grosse.

L'opération (*c*) montre que la méthode de dosage reste valable malgré la finesse de l'échantillon. D'après *(a)*, le « quartz » initial ne renfermait que 75 % de silice dans un état parfaitement cristallisé. Le restant s'est dissous dans l'opération *(b)* avec un peu de silice cristallisée.

Sur un autre lot provenant du même broyage, on constate de même une légère diminution de l'effet thermique (8 à 10 %) quand on passe d'une fraction 6-20 μ à une fraction 3-6 μ.

Ces résultats viennent d'être confirmés par Dempster et Ritchie (4) qui paraissent avoir fait une étude approfondie de cette question.

2° Cas de la calcédoine. — Les diverses formes de la calcédoine donnent vers 570-580° un phénomène endothermique bien visible à l'analyse. Il est seulement moins net et surtout moins important qu'avec le cristal de roche. D'autre part, on sait qu'elles montrent aux rayons X la structure du quartz. Par analogie avec le cas précédent, nous avons fait les expériences suivantes :

a) de la calcédoine de Madagascar a été finement broyée et passée à l'analyse. Hauteur du pic pour 1,3 gramme : 9 mm.

b) après traitement de 40 minutes par de la soude à 10% à 100°, elle a perdu 21 % de son poids. La hauteur du pic devient 10,5 mm.

c) un nouveau traitement de 5 heures ramène la calcédoine à 46 % de son poids initial. Toujours pour 1,3 g la hauteur du pic est devenue 17,5 mm.

d) un troisième traitement de 5 heures également, ne laisse plus que 16 % du poids initial. Mais ce résidu donne une hauteur de 51 mm, c'est-à-dire qu'il est constitué par du quartz presque pur.

La calcédoine étudiée apparaît donc comme un mélange hétérogène de quartz et de silice plus soluble ne donnant pas la transformation $\alpha \rightarrow \beta$. Un résultat semblable a été trouvé avec d'autres échantillons.

3° Analyse des poussières de mine (fig. 5). — Cette application est en cours ; un point intéressant peut dès maintenant être signalé.

Des analyses ont été faites sur des poussières provenant d'une mine de charbon et considérées comme susceptibles de produire de la silicose chez les mineurs qui les respirent. Au préalable, une calcination à 630° en présence d'air a déshydraté les silicates et brûlé le charbon.

Ces poussières — comprises entre 5 et 20 μ — ne renferment pas de quartz à proprement parler, car on ne voit pas à 573° la transformation brusque et franche que donnerait du cristal de roche. Mais entre 550 et 575° apparaît un petit crochet endothermique réversible, arrondi et estompé. Nous avançons l'hypothèse qu'il s'agit de quartz dans un état imparfait de cristallisation.

En effet, du cristal de roche longuement broyé et ramené à une finesse plus petite que 2 microns tend à déformer son pic d'une manière analogue (en outre de la diminution de surface due à une décristallisation partielle). On conçoit qu'avant de devenir amorphe, il y ait un état intermédiaire où la température

de transformation $\alpha \rightarrow \beta$ soit mal définie. Quoiqu'il en soit, si on suppose en outre que la chaleur de transformation n'est pas modifiée, la surface du crochet indique la présence d'une quantité de silice libre voisine de celle que donne l'analyse chimique (1 à 2 %).

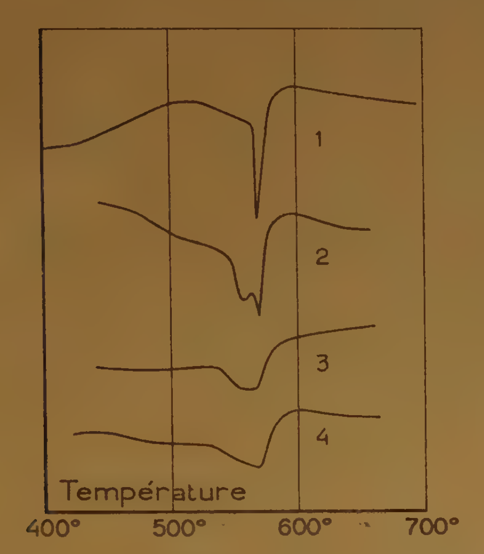


Fig. 5. — 1. 5 % de cristal de roche 5 - 20 μ + 95 % Al_2O_3.
2. 15 % de cristal de roche < 2 μ + 85 % Al_2O_3.
3. Poussière de mine 5 - 20 μ.
4. Cendres de charbon.

Si notre hypothèse est exacte, quelle est l'origine de ce quartz ?

Il a été facile de vérifier que presque tous les échantillons recueillis sur les roches encaissantes en contenaient. Mais il se trouve dans un état de cristallisation parfaitement normal, identique à celui du cristal de roche. Afin de vérifier que la pulvérisation par les outils de mine n'était pas responsable de cette désorganisation cristalline, un bloc de quartzite a été attaqué au marteau perforateur. Les poussières produites ont été triées et la fraction 5-10 μ étudiée à l'analyse thermique différentielle. Aucune perturbation dans la forme du pic n'a pu être decelée.

Puisque ce « quartz » d'un type si particulier ne provenait pas des roches, il devait être présent dans le charbon. Effectivement nous l'y avons trouvé, à des concentrations à vrai dire très faibles (0,2 %), mais avec la même courbe caractéristique d'analyse. Il est très possible que sa répartition dans le charbon ne soit pas homogène et que sur d'autres échantillons on puisse déceler de plus fortes teneurs.

Il n'est pas encore possible de dire si ce quartz provient des végétaux qui ont formé le charbon ou d'une minéralisation par des eaux siliceuses.

Conclusion.

L'analyse thermique différentielle permet donc le dosage du quartz normalement cristallisé dans les roches et les poussières, à condition de se contenter d'une précision médiocre. Le manque de constance de certaines propriétés du quartz est probablement la principale source d'erreurs.

Cette méthode convient tout particulièrement au dosage de faibles teneurs (moins de 5 %) en présence de silice amorphe ou de silicates. Elle permet en outre dans certains cas une estimation qualitative du degré d'organisation cristalline. Comme ce dernier est en rapport avec la solubilité, on conçoit l'intérêt de ces indications dans l'étude de la silicose.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Travaux sur l'analyse thermique différentielle quantitative du quartz :

Trombe F. — *Compt. Rend.* (1938), **207**, 1111-3.

Berkelhammer L. H. — *U. S. Bur. Mines Rept Inv.*, n° 3763 (1944).

Grimshaw R. W., Westerman A. et Roberts A. L. — *Trans. Brit. Ceram. Soc.* (1947), **47**, 269-76.

Schedling J. A. — *Staub* (1951), **27**, 449-54.

Etudes sur la transformation $\alpha \rightarrow \beta$ du quartz :

Bates F. et Phelps F. P. — *Nat. Bur. Standards Sci. Papers* (1927), **22**, n° 557, 315-27.

Gibson R. E. — *J. Phys. Chem.* (1928), **32**, 1197-1205 et 1206-1210.

De Mandrot R. — *Helv. Phys. Acta* (1949), **22**, 579-81.

Perez J. P. — *Ann. Phys.* (1952), **7**, 238-282.

Hummel F. A. — *J. Am. Ceram. Soc.* (1951) **34**, 235-9.

Stahl P. *Compt. Rend.* (1951) **232**, 1669-70.

(2) Herold P. G. et Planje T. J. — *J. of Am. Ceram. Soc.* (1948), **31**, 20-22.

(3) Beilby G. — *Aggregation and Flow of Solids*, London, 1921.

Ray R. C. — *Proc. Roy. Soc.* (London) (1922) **A 101**, 509 ; (1923) **A 102**, 640.

Clelland D. W. et Ritchie P. D. — *J. appl. Chem.* (1952), 31-41.

(4) Dempster et P. B. Ritchie P. D. — *Nature* (1952), **169**, 538-539.

Nagelschmidt G., Gordon R. L. et Griffin O. G. — *Nature* (1952), **169**, 539-540.

SUR UN NOUVEAU MODE D'ÉMISSION LUMINEUSE CHEZ CERTAINS COMPOSÉS ORGANIQUES

par André BERNANOSE, Marcel COMTE et Paul VOUAUX
Laboratoire de Physique de la Faculté de Pharmacie de Nancy

Manuscrit reçu le 6-11-52

RÉSUMÉ

On a observé que des composés organiques fluorescents, fixés sur une feuille de cellophane, peuvent être amenés à émettre de la lumière, sans insolation préalable, lorsque la pellicule est placée dans un champ électrique alternatif suffisamment intense. A partir de ce seuil, la luminosité augmente avec la tension efficace. A la première application de la tension, il y a décalage entre la courbe des intensités lumineuses en fonction des tensions croissantes et celle, stable, des intensités lumineuses en fonction des tensions décroissantes, probablement par suite d'une phosphorescence résiduelle excitée par le champ.

Moyennant ainsi quelques précautions, la loi d'émission de la lumière semble analogue à celle trouvée par Destriau sur des cellules utilisant SZn phosphorescent.

INTRODUCTION

Destriau (1) avait signalé en 1936 que des préparations de sulfure de zinc phosphorescent soumises à l'action de champs électriques alternatifs intenses pouvaient devenir lumineuses sous cette seule action, donc indépendamment de toute excitation lumineuse. Il a poursuivi par la suite (2) l'étude de divers aspects de cette luminescence sous l'action des champs électriques seul ou en collaboration avec Loudette, Robert, Mattler, Saddy, Mme Vigean et D. Curie (3). La question a été examinée aussi par Herwelly (4).

Dans ces dernières années l'illumination de ces phosphores a commencé à recevoir quelques applications pratiques à l'éclairage aux Etats-Unis, sous la forme de pánneaux devenant luminescents par

H_2N — φ φ φ — NH_2 ; N — CH_3 Cl

(I)

application de tensions alternatives. Roberts et Prener (5) ont ainsi étudié un sulfo-séléniure de Zn. On trouvera des renseignements sur ces réalisations dans un article de Gluntz (6) et un autre de Payne, Mager et Jérome (7).

Il semble d'après ces travaux qu'il n'y ait qu'un type relativement restreint de phosphores minéraux qui aient donné des résultats satisfaisants. Aussi nous a-t-il semblé assez naturel d'essayer si le phénomène ne pouvait pas également être produit chez des composés organiques et particulièrement chez des solutions solides incolores de composés fluorescents, dans des conditions analogues. A notre connaissance de tels résultats ne semblent pas avoir été signalés jusqu'à maintenant.

Après divers essais préliminaires sans résultat appréciable, et en particulier après avoir essayé des phosphores organiques utilisant l'oxychlorure de Mg fortement phosphorescents préparés par l'un d'entre nous, suivant la méthode de Travnicek (8), mais sans pouvoir les amener à la luminescence sous la seule action des champs électriques, nous avons obtenu des émissions de lumière nettes et reproductibles à partir de feuilles de cellophane teintées par un composé fluorescent soluble dans l'eau. C'est, comme on le sait, un support se prêtant commodément à l'obtention de pellicules phosphorescentes, à la condition toutefois qu'elles soient parfaitement sèches et préservées de l'action de l'oxygène.

Les résultats décrits ci-dessous sont ceux qui furent obtenus lors des premiers essais et seront donc complétés par la suite. Ils se rapportent aux deux substances suivantes, dérivées de l'acridine : la gonacrine (I) et l'orangé d'acridine brillant E (II) (*) :

$(CH_3)_2N$ — φ φ φ — $N(CH_3)_2$, ClH ; N

(II)

(*) Nous tenons à remercier ici la Société Francolor qui nous a aimablement offert l'orangé d'acridine, ainsi qu'une série d'autres composés fluorescents.

MONTAGE

Réalisation des cellules

Des feuilles de cellophane (épaisseur : 0,022 mm environ) sont trempées de deux à trois heures dans des solutions très étendues du composé fluorescent. Elles sont ensuite mises à sécher à l'étuve à 120°, tendues sur une lame de verre.

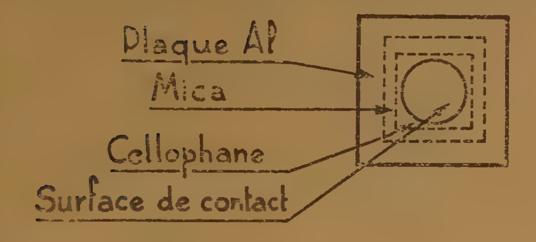
Elles sont aussitôt découpées et montées, à la façon d'une préparation de microscope, entre une lame d'aluminium rigide et une lamelle de mica (épaisseur : 0,07 mm environ). Elles sont noyées dans de la paraffine fondue afin d'éviter toute bulle d'air qui serait susceptible de provoquer des effluves électriques.

Après refroidissement, les bords sont recouverts de paraffine fondue afin d'éviter les court-circuits. Il ne reste au centre qu'une partie circulaire du mica qui est restée nue et qui sera humectée pour l'usage par une solution saline glycérinée.

La figure 1 représente la cellule terminée, qui apparaît comme un carré de 40 mm de côté.

Fig. 1

Cellule Electroluminescente



Montage électrique

La cellule ainsi préparée est reliée par son support d'une part, par un fil élastique faisant contact avec la surface de mica humide d'autre part, au secondaire d'un transformateur dont le primaire est relié au secteur par l'intermédiaire d'un autotransformateur réglable. La tension est lue sur un voltmètre en dérivation sur la cellule.

L'installation photométrique a été décrite précédemment par l'un de nous (9) (*). On a utilisé pour ces mesures une cellule photoélectrique R.C.A. IP 21 et une cellule LALLEMAND à dix-huit étages d'amplification, de sensibilité plus élevée que la précédente. Toutes deux débitaient directement le courant photoélectrique dans un galvanomètre par l'intermédiaire seulement d'une résistance de protection. De sorte que les intensités lumineuses étaient mesurées à une constante près sur le galvanomètre.

Chaque cellule était placée à 7 cm en avant de la cellule IP 21, perpendiculairement à l'axe du montage ou à 4 cm de la face vitrée de la boîte renfermant la cellule LALLEMAND.

Afin de vérifier si les fils de connexion du courant alternatif à haute tension appliquée aux cellules n'induisaient pas de courants parasites dans le montage, nous avons d'abord utilisé une cellule à cellophane non teintée soumise à des tensions croissantes jusqu'à 2.500 volts. Aucune déviation n'a pu être observée dans ces conditions sur l'échelle du galvanomètre, ni aucune luminosité visible sur la cellule, avant l'apparition des effluves à la fin.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les cellules soumises à des tensions alternatives progressivement croissantes apparaissent lumineuses à partir d'une valeur seuil. Ce seuil est d'ailleurs le même soit par observation avec l'œil bien adapté à l'obscurité, soit par observation du galvanomètre. Ensuite la luminosité augmente avec la tension.

Observée à la loupe, cette luminosité apparaît continue à l'intérieur de la cellophane.

Pour un œil bien exercé la teinte était ici verdâtre, mais une observation faite avec un spectroscope de poche HUET a permis de se rendre compte que la lumière avait un spectre continu se localisant surtout dans le vert et le bleu. Nous nous proposons d'ailleurs de reprendre prochainement l'analyse de cette lumière avec un spectrographe du laboratoire.

Pour des tensions trop élevées, des effluves apparaissent peu à peu autour du contour de la partie nue du mica servant d'électrode. Mais elles apparaissent sous la forme de fines lignes bleues mobiles et le courant du galvanomètre stable jusqu'alors devient très irrégulier. De sorte qu'il n'est pas possible de confondre les effluves avec la luminescence que nous étudions.

Sur certaines cellules, que nous avons dû rejeter, nous avons pu observer des points particulièrement brillants dus sans doute à des décharges gazeuses illuminant d'ailleurs la fluorescence du produit. Il s'agissait de petites poches d'air dans le mica. Là encore l'émission totale était très irrégulière et ne pouvait être confondue avec notre phénomène.

(*) Nous tenons à exprimer tous nos remerciements à Mme CAEN qui nous a aidés à effectuer le réglage de l'installation électrique.

Dans ces premières expériences nous avons voulu nous rendre compte de la forme de l'émission lumineuse en fonction du temps. En attendant de procéder à des mesures à l'oscillographe cathodique, nous avons branché un écouteur de téléphone aux bornes du galvanomètre et nous y avons perçu un faible ronflement correspondant à une composante périodique à la fréquence du secteur, semblant bien tenir à l'émission lumineuse.

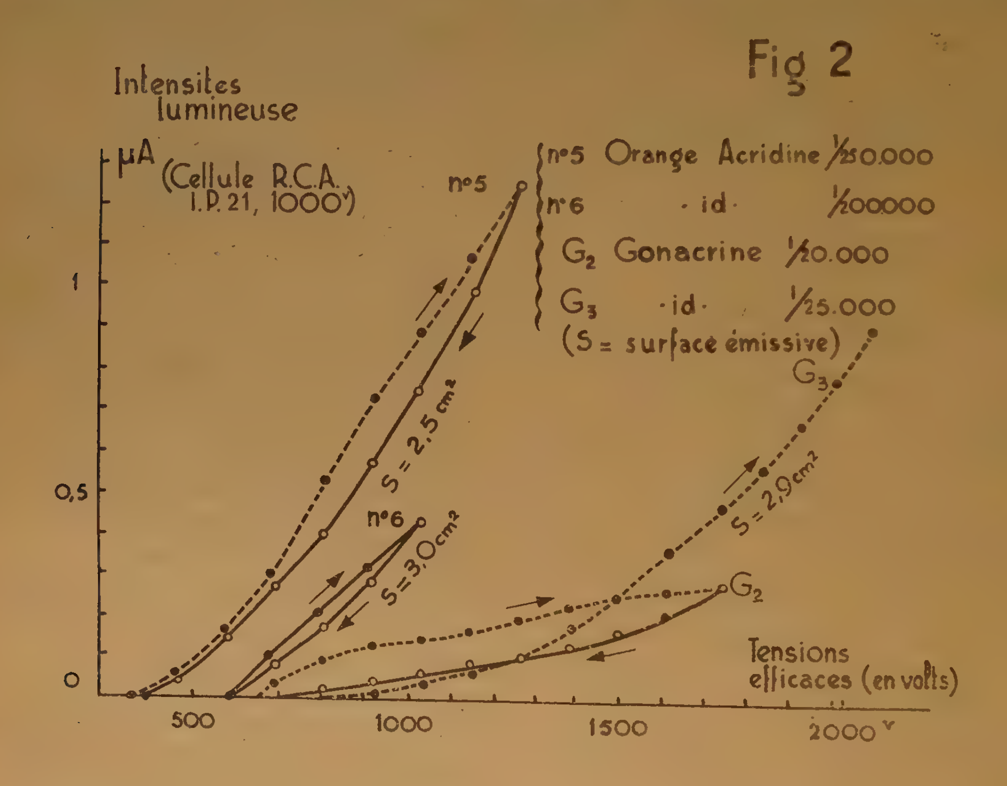
La cellophane étant une substance anisotrope, les pellicules phosphorescentes ainsi obtenues par JABLONSKI [10] présentaient effectivement une polarisation variant avec l'orientation de la vibration excitatrice.

Nous avons essayé d'interposer une feuille de polaroïd entre la cellule électroluminescente et le récepteur, perpendiculaire au faisceau lumineux. Par rotation du polaroïd par rapport à l'axe du faisceau aucune variation dans la lumière transmise n'est observable si la cellule luminescente a sa surface plane perpendiculaire au faisceau lumineux utilisé ; par contre une variation relative d'intensité d'environ 10 % a pu être observée lorsque cette surface plane faisait un angle de 70° avec le faisceau. Il semble ainsi que les oscillateurs pourraient être orientés suivant la direction du champ.

L'observation de l'intensité lumineuse émise a montré que l'émission se rattachait au moins à deux causes différentes.

Lorsque la tension est appliquée à une cellule neuve l'intensité correspondant à cette tension subit en fonction du temps une dérive durant de quelques secondes à quelques minutes avant de prendre une valeur fixe minimum. Cette dérive est d'autant plus importante que la cellophane était plus phosphorescente : les cellules à la gonacrine avaient une plus grande dérive que celles à l'orangé d'acridine bien moins phosphorescentes. Cette dérive apparaît chaque fois qu'une tension plus élevée est établie.

On serait donc tenté de supposer que l'application de la tension a surtout pour effet au début de libérer une certaine énergie latente après quoi peu à peu seule joue l'électroluminescence ici étudiée.



Il semble qu'on puisse s'expliquer de la sorte l'allure des courbes de la figure 2, où l'on a représenté les intensités lumineuses en fonction de la tension, d'une part pour des tensions croissantes après avoir attendu que le spot se soit fixé après la fin de la dérive, d'autre part pour des tensions décroissantes le spot prenant alors aussitôt sa position.

La courbe de retour de la cellule G 3 n'a pu être tracée, la cellule ayant été abîmée par l'application d'une

tension trop élevée. Mais son comportement avait été analogue à celui des autres au cours d'essais préliminaires, c'est-à-dire que la courbe de retour ne coïncide jamais avec celle d'aller et se trouve toujours en dessous.

C'est d'ailleurs cette courbe de retour qui présente la plus grande régularité et qui semble correspondre au phénomène stable. Cette courbe est en outre parfaitement reproductible.

On notera en outre que ce ne sont pas les préparations les plus phosphorescentes qui sont les plus brillantes sous l'action du champ.

D'autre part, la concentration semble jouer ici un rôle essentiel si l'on considère que les essais ont été faits avec des concentrations assez voisines.

INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS

D'après ces premiers résultats il apparaît que ce nouveau type de cellules électroluminescentes, présente, par son comportement sous tension, beaucoup d'analogies avec les cellules à phosphores minéraux.

Considérant le diélectrique comme un semiconducteur, Destriau [11] avait calculé le champ réel dans la couche luminescente et avait relié l'intensité lumineuse émise à la différence de potentiel appliquée. En chaque point l'émission lumineuse est fonction du champ réel en ce point.

Le flux total émis Φ est ainsi donné par la formule suivante :

$$\Phi = \frac{a}{\mu} V^2 e^{-bh/V} \frac{e^{-b\varepsilon/V}\left[1 - e^{-\mu\varepsilon}\right]}{(h+\varepsilon)^2} \qquad (1)$$

où : a et b sont des constantes,

μ = coefficient d'absorption moyen de la pellicule,

V = différence de potentiel efficace appliquée,

ε = épaisseur de la pellicule luminescente,

h = épaisseur de la lame de mica.

Il en résulte que pour étudier convenablement le phénomène, l'épaisseur ε doit être de l'ordre de grandeur de h.

La brillance $\mathcal{B}$ est une fonction de V de la forme

$$\mathcal{B} = A V^2 e^{-B/V} \qquad (2)$$

où A et B sont des constantes.

Pour tenter ici une vérification graphique il est commode d'écrire (2) sous la forme :

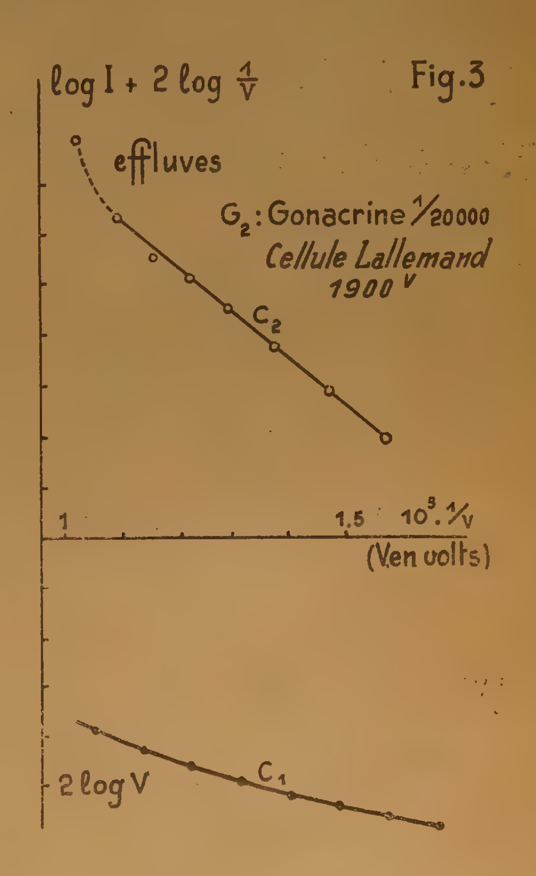
$$\log_{10} \mathcal{B} = \left[\log_{10} A - \frac{B}{V} \log_{10} e\right] - 2 \log_{10} 1/V \qquad (3)$$

Ainsi dans le diagramme $\log_{10} \mathcal{B}$ en fonction de $1/V$ on devra trouver une droite pour vérifier la relation (3) à condition de retrancher à chaque ordonnée la valeur $2 \log 1/V$. La figure 3 correspond à cette transformation à cette différence près qu'on a considéré l'intensité lumineuse tombant sur le photomultiplicateur : on a tracé la courbe C_1 représentant $2 \log V$ puis grâce à elle la courbe cherchée C_2.

On a choisi pour ces mesures la cellule G_2 à la gonacrine, caractérisée par une belle phosphorescence. Mais pour éliminer les difficultés signalées plus haut la déviation du galvanomètre était mesurée avec les précautions d'usage, la tension étant ramenée à 0 après chaque mesure, ceci dans l'ordre des tensions croissantes, mais après avoir appliqué préalablement une tension supérieure à la plus grande utilisée.

Afin de pouvoir disposer d'une plus grande précision, nous avons employé pour ces mesures la cellule Lallemand, plus sensible dans ces conditions d'emploi que la IP 21.

On observera sur la figure 3 que les points apparaissent bien alignés dans l'ensemble, sauf toutefois le dernier pour lequel des effluves commençaient à se produire.



Ainsi ayant éliminé l'influence des phosphorescences résiduelles la loi d'émission de nos cellules apparaît du même type que celle des cellules au sulfure de zinc pour lesquelles la luminescence augmente avec le champ réel.

CONCLUSIONS

La phosphorescence des composés organiques et de leurs solutions solides n'a pas fait l'objet de recherches aussi nombreuses que celle de produits minéraux. Elle apparaît chez les composés normalement fluorescents, mis à l'état de solution solide dans des milieux plus ou moins transparents. On trouvera une bibliographie de cette question dans une mise au point de Mlle Laffitte ([12]).

Le cas des cellophanes imbibées de produits fluorescents a été étudié par plusieurs auteurs et et notamment par Jablonsky ([10]), qui a suivi ces phosphorescences à différentes températures.

Pour expliquer l'existence pour chaque corps de deux types de phosphorescence, l'une à la température ordinaire, de même spectre que celui de fluorescence, l'autre, de plus grande longueur d'onde, à basse température, Jablonski ([13]) imagine pour la molécule luminescente trois niveaux : normal, excité et métastable, ce dernier intermédiaire entre les deux autres au point de vue énergétique. Le retour à l'état normal de l'état excité correspondrait au spectre habituel de phosphorescence, celui de l'état métastable au spectre de phosphorescence à plus grandes longueurs d'onde.

Pour expliquer la nature des états excités, plusieurs théories ont été proposées. En particulier, Lewis et Kasha ([14]) ont identifié l'état phosphorescent avec un état « biradical » ou « triplet » caractérisé par une liaison chimique anormale comportant une paire d'électrons à spins parallèles. D'autres preuves furent apportées par la suite ([15]).

On peut donc supposer ici que pendant l'intervalle de temps où la substance sur son support subit l'action d'un champ électrique intense, un certain nombre de molécules puissent passer à l'état activé par un mécanisme qui reste à préciser, d'où elles retombent à l'état normal avec émission de lumière. Nous nous proposons de poursuivre nos recherches à ce sujet.

BIBLIOGRAPHIE

(1) G. Destriau. — *J. Chim. Phys.*, 1936, **33**, 587.
(2) G. Destriau et collaborateurs : G. Destriau. — *J. Chim. Phys.*, 1937, **34**, pp. 117, 327 et 462 ; G. Destriau. — *Trans. Faraday Soc.*, 1939, p. 227 ; G. Destriau. — *C. R.*, 1939, **209**, 36 et 1940, **11**, 555 ; G. Destriau. — *J. Phys.*, 1943, 4 pp. 32 et 77 ; G. Destriau. — *Phil. Mag.*, 1947, **38**, pp. 700, 774 et 880 ; G. Destriau et P. Loudette. — *C. R.*, 1939, **208**, 881 et *J. Phys.*, 1940, 1 p. 51 ; G. Destriau et L. Robert. — *Ann. de Phys.*, 1942, **17**, 318 ; G. Destriau et J. Saddy. — *J. Phys.*, 1946, **6**, 12 ; G. Destriau et J. Mattler. — C. R. 1945, **220**, 913 et 1946, **223**, 894 ; *J. Phys.*, 1946, **7**, 259 ; 1948, **9**, 258 et 1952, **13**, 205. J. Mattler. — *C. R.*, 1950, **230**, 76.
(3) Mme F. Vigean. — *C. R.*, 1951, **232**, 819 ; Mme F. Vigean et D. Curie. — *C. R.*, 1951, **232**, 955.
(4) A. Herwelly. — *Acta phys. austr.*, 1951, **5**, 30.
(5) S. Roberts et J. S. Prener. — *Bull. amer. phys. Soc.*, 1952, **27**, 15.
(6) R. Gluntz. — *Lux. Fr.*, 1951, **19**, 62.
(7) E. C. Payne, E. L. Mager et C. W. Jérome. — *Illum. Engng.*, U. S. A., 1950, **45**, 688.
(8) M. Travnicek. — *Ann. d. Physik*, 1937, **30**, 224.
(9) A. Bernanose. — *J. Chim. Phys.*, 1952, **49**, 442.
(10) A. Jablonski. — *Acta Phys. Polonica*, 1934, **3**, 421 et 1935, **4**, 311.
(11) G. Destriau. — *J. Phys.*, 1945, **6**, 12.
(12) Mlle E. Laffitte. — *J. Phys.*, 1952, **13**, 148.
(13) A. Jablonski. — *Z. Physik*, 1935, **94**, 38.
(14) G. N. Lewis et M. Kasha. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1944, **66**, 2100.
(15) M. Kasha. — *Chem. Rev.*, 1947, **41**, 401 ; G. N. Lewis et M. Calvin. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1945, **67**, 1232 ; G. N. Lewis, M. Calvin et M. Kasha. — *J. Chem. Phys.*, 1949, **17**, 805.

BIBLIOGRAPHIE

NATIONAL RESEARCH COUNCIL, National Bureau of Standards (United States Department of Commerce). Intitulé : Circular 510. — *Tables of Chemical Kinetics* : Homogeneous Reactions. 731 pages. Prix : 4 $ En vente à The Superintendent of Documents, United States Government Printing Office, Washington 25, D. C.

CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

PUBLICATIONS PÉRIODIQUES

Annales d'Astrophysique, revue internationale trimestrielle, publiée en trois langues (français, anglais, allemand) sous les auspices du Service d'Astrophysique du Centre National de la Recherche Scientifique.
Prix de l'abonnement : France .... 1.600 frs — Étranger .... 2.000 frs

Annales de Géophysique, revue internationale trimestrielle, publiant en trois langues (français, anglais, allemand) des travaux originaux sur tous les aspects de la géophysique.
Prix de l'abonnement : France .... 1.600 frs — Étranger............. 2.000 frs

Annales de la Nutrition et de l'Alimentation, publiées sous l'égide du Centre National de Coordination des Études et Recherches sur la Nutrition et l'Alimentation. Paraît tous les deux mois par fascicules de 125 pages environ.
Prix de l'abonnement : France .... 1.600 frs — Étranger............. 2.000 frs

Archives des Sciences Physiologiques, publiées sous l'égide du Comité Directeur des Sciences Physiologiques. Paraît trimestriellement par fascicules de 125 à 150 pages.
Prix de l'abonnement : France .... 1.600 frs — Étranger............. 2.000 frs

PUBLICATIONS NON PÉRIODIQUES

GALLIA : *Fouilles et monuments archéologiques en France métropolitaine*, tome VIII		3.000 frs
MATHIEU : *Sur les théories du pouvoir rotatoire naturel*		300 frs
ROUSSET : *Diffusion de la lumière*		200 frs
FREYMANN : *Spectre infrarouge et structure moléculaire*		200 frs
SURUGUE : *Techniques générales du laboratoire de physique.*	Tome I, Broché Cartonné	épuisé
SURUGUE : *Techniques générales du laboratoire de physique.*	Tome II, Broché 1.800 frs ; Cartonné	2.000 frs
SURUGUE : *Techniques générales du laboratoire de physique.*	Tome III, Broché 2.700 frs ; Cartonné	3.000 frs
DESTOUCHES J.-L. : *Principes de la mécanique classique*		350 frs
BERTHELOT : *Le noyau atomique*		100 frs
CAUCHOIS : *Les spectres de rayons X et la structure électronique de la matière*		300 frs
VAJDA : *Répertoire des catalogues et inventaires de manuscrits arabes*		450 frs
Les glandes endocrines rétro-cérébrales des Insectes		1.000 frs
Catalogue photographique du ciel		2.500 frs
Catalogue de 3.005 Etoiles Repères de la Zone + 17°		500 frs
L'HÉRITIER : *Les méthodes statistiques dans l'expérimentation biologique*		400 frs
VACHER : *Techniques physiques de microanalyse biochimique*		400 frs
Mémoires et Documents du Centre de Documentation Cartographique et Géographique,	Tome I	1.500 frs
	Tome II	2.500 frs
	Tome III	
FORTET (R.). Éléments de calcul des probabilités		1.200 frs
FABRY (Ch.). L'ozone atmosphérique		1.200 frs
Œuvres scientifiques de Jean PERRIN	Broché..... 1.500 frs — Cartonné....	1.800 frs
Œuvres scientifiques de Paul LANGEVIN	Broché..... 2.000 frs — Cartonné....	2.400 frs
TERROINE (E.). La synthèse protéique		3.200 frs

Colloques internationaux :

I. Images optiques	épuisé
II. Hauts polymères	400 frs
III. Spectres moléculaires	750 frs
IV. Endocrinologie des arthropodes	épuisé
V. Échanges isotopiques et structure moléculaire	700 frs
VI. Anti-vitamines	800 frs
VII. Diffusion de la lumière et effet Raman	1.200 frs
VIII. Unités biologiques douées de continuité génétique	1.000 frs
IX. Relations entre phénomènes solaires et géophysiques	1.800 frs
X. Réactions dans l'état solide	1.100 frs
XI. Les Lipides	1.000 frs
XII. Topologie algébrique	600 frs
XIII. Le calcul des probabilités et ses applications	épuisé
XIV. Méthodes de calcul dans des problèmes de mécanique	900 frs
XV. Analyse harmonique	600 frs
XVI. Cinétique et mécanisme des réactions d'inflammation et de combustion en phase gazeuse	épuisé
XVII. Polarisation de la matière	1.800 frs
XVIII. Liaison chimique	épuisé
XXI. Paléontologie	épuisé
XXII. Électrophysiologie	2.800 frs
XXIII. Les propriétés optiques des lames minces solides	épuisé
XXIV. Algèbre et théorie des nombres	épuisé
XXV. Constantes fondamentales de l'Astronomie	900 frs
XXVI. Mécanisme de la Narcose	1.600 frs
XXVII. Ferromagnétisme et antiferromagnétisme	épuisé
XXVIII. Morphogenèse	3.000 frs
XXIX. Cinquantenaire de la découverte du Radium	1.000 frs
XXX. Réarrangements moléculaires et inversion de Walden	2.000 frs
XXXI. Différenciation sexuelle chez les Vertébrés	2.000 frs
XXXII. Mécanisme physiologique de la sécrétion lactée	1.200 frs
XXXIII. Ecologie	2.700 frs
XXXIV. Structure et physiologie des Sociétés animales	2.500 frs
XXXIX. Electrolyse	1.500 frs

RENSEIGNEMENTS ET VENTE : SERVICE DES PUBLICATIONS DU C. N. R. S.
45, rue d'Ulm — PARIS (V[e]) — ODÉon 81-95
C. C. P. : PARIS 9061-11

LE CENTRE DE DOCUMENTATION DU C. N. R. S.

16, rue Pierre-Curie, PARIS (V^e^)

DANton 87-20 C. C. Postal PARIS 9131-62

publie mensuellement un « BULLETIN ANALYTIQUE » dans lequel sont signalés, par de courts extraits classés par matières, tous les travaux scientifiques, techniques et philosophiques publiés dans le monde entier.

Cette revue bibliographique mensuelle, l'une des plus importantes du monde puisqu'elle a signalé, en 1952, environ 140.000 articles et mémoires, est scindée en trois parties :

— la première, consacrée aux sciences physico-chimiques et aux techniques connexes ;
— la seconde, consacrée aux sciences biologiques, à l'agriculture et aux industries alimentaires ;
— la troisième, consacrée à la philosophie (cette dernière partie paraît trimestriellement).

Des TIRÉS A PART sont mis à la disposition des spécialistes.

Le CENTRE DE DOCUMENTATION DU C. N. R. S. fournit, en outre, la reproduction photographique sur MICROFILM ou sur PAPIER des articles signalés dans le « BULLETIN ANALYTIQUE » ou des articles dont la référence bibliographique précise lui est fournie, ainsi que la version française des articles en langues étrangères.

TARIFS D'ABONNEMENT AU BULLETIN ANALYTIQUE (Parties complètes)

ANNÉE 1952

	France	*Etranger*
1re partie	5.000 fr.	6.000 fr.
2e partie	5.000 fr.	6.000 fr.
3e partie	2.000 fr.	2.500 fr.

Une réduction de 50 % est accordée sur les tarifs d'abonnement aux parties complètes du Bulletin Analytique **au personnel du C. N. R. S. seulement.**

TARIFS D'ABONNEMENT AU BULLETIN ANALYTIQUE (Tirés à part)

ANNÉE 1952

		France	*Etranger*
Section I.	— MATHÉMATIQUES PURES ET APPLIQUÉES — MÉCANIQUE — PHYSIQUE MATHÉMATIQUE	875 fr.	1.125 fr.
Section II.	— ASTRONOMIE et ASTROPHYSIQUE — PHYSIQUE DU GLOBE (vendue groupée)	1.125 fr.	1.375 fr.
Section III.	— GÉNÉRALITÉS SUR LA PHYSIQUE — ACOUSTIQUE — THERMODYNAMIQUE — CHALEUR — OPTIQUE — ÉLECTRICITÉ et MAGNÉTISME	1.500 fr.	1.750 fr.
Section IV.	— PHYSIQUE CORPUSCULAIRE — STRUCTURE DE LA MATIÈRE	750 fr.	1.000 fr.
Section V	— CHIMIE GÉNÉRALE et CHIMIE PHYSIQUE	750 fr.	1.000 fr.
Section VI.	— CHIMIE MINÉRALE — CHIMIE ORGANIQUE — CHIMIE APPLIQUÉE — MÉTALLURGIE	2.750 fr	3.125 fr.
Section VII.	— SCIENCES DE L'INGÉNIEUR	1.875 fr.	2.125 fr.
Section VIII.	— MINÉRALOGIE — PÉTROGRAPHIE — GÉOLOGIE — PALÉONTOLOGIE	875 fr.	1.125 fr.
Section IX.	— BIOCHIMIE — BIOPHYSIQUE — SCIENCES PHARMACOLOGIQUES — TOXICOLOGIE	1.500 fr.	1.750 fr.
Section X.	— MICROBIOLOGIE — VIRUS ET BACTÉRIOPHAGES — IMMUNOLOGIE	1.000 fr.	1.125 fr.
Section XI.	— BIOLOGIE ANIMALE — GÉNÉTIQUE — BIOLOGIE VÉGÉTALE	2.750 fr.	3.125 fr.
Section XII.	— AGRICULTURE — ALIMENTS ET INDUSTRIES ALIMENTAIRES	875 fr.	1.125 fr.

NOTA. — *Une réduction de 25 % sur les tarifs indiqués ci-dessus est accordée* **au personnel du C. N. R. S. et aux membres des Sociétés Savantes.**

TARIFS DES REPRODUCTIONS PHOTOGRAPHIQUES

ANNÉE 1952

La bande de 10 pages de MICROFILM NÉGATIF : 130 francs

AGRANDISSEMENTS

9 × 12	40 fr.	13 × 18 et 15 × 21	52 fr.	18 × 24	63 fr.
21 × 27	106 fr.	30 × 40	215 fr.		

Une réduction sur ces tarifs est accordée **au personnel du C. N. R. S.**

De plus, un droit de recherches forfaitaire d'un montant de **150 francs** *est facturé pour les reproductions photographiques d'articles non extraits du Bulletin Analytique.*

REVUE D'OPTIQUE
THÉORIQUE ET INSTRUMENTALE

Publication mensuelle

faite sous les auspices de

L'INSTITUT D'OPTIQUE THÉORIQUE ET APPLIQUÉE

Président du Comité de Rédaction :

M. CABANNES

Professeur à la Sorbonne
Doyen de la Faculté des Sciences de Paris
Membre de l'Académie des Sciences

MEMOIRES SCIENTIFIQUES — PRESENTATION D'APPAREILS
BIBLIOGRAPHIES — INFORMATIONS

Abonnement pour un an :

France et Colonies : **2.000 francs** — Pays étrangers : **2.500 francs.**

3 et 5, Boulevard Pasteur — PARIS (15e)

Téléphone : Ségur **28-26** et **28-27** Chèques postaux : Paris 381-78

LE DEUXIÈME CONGRÈS INTERNATIONAL DE RHÉOLOGIE

se tiendra à St Hilda College, Oxford, du 26 au 31 juillet 1953.

Le programme comprend un certain nombre de conférences (sur invitation), des exposés et une discussion sur l'Organisation Internationale de la Rhéologie.

Les personnes désireuses de participer au Congrès sont priées de se mettre aussitôt que possible en rapport avec le secrétaire général :

Prof. Dr. G. W. Scott-Blair
The University, Reading (Angleterre).

SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

Reconnue d'Utilité Publique par décret du 9 Août 1937

BULLETIN D'ADHÉSION

à renvoyer au Secrétaire Général, G. EMSCHWILLER
École supérieure de Physique et de Chimie, 10, rue Vauquelin, Paris-Ve

---

Je demande mon admission au titre de Membre de la Société de Chimie Physique, avec abonnement au Journal de Chimie Physique.

Nom du Demandeur : ....

Prénom : ....

Titres ou Profession : ....

....

Adresse : ....

A .... *le,* 19

MM. ....

consentent à présenter ma candidature.

Signature du demandeur : ....

Signature des parrains : ....

....

Le Gérant : M. CHATELET.

Imprimerie Jacques et Demontrond, Besançon, France. — 1753 - 1-1953.
Dépôt légal : 1er trimestre 1953. — N° 5363.